Nº D'ORDRE au C.N.R.S.
A.O. 10231

THÈSE

PRÉSENTÉE

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE ROUEN

pour obtenir

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

par

Jean Claude LECORDIER

COUCHES MINCES DE NICKEL ET D'ALLIAGE CUIVRE-NICKEL
PREPARATION - CONDUCTIBILITE ET ELASTORESISTANCE.

présentée et soutenue le 10 JUILLET 1974

MM.	A. COLOMBANI	Doyen Honoraire, Professeur à la Faculté des Sciences de Rouen	Président
	P. ROUARD	Membre de l'Institut Doyen Honoraire de la Faculté des Sciences de Marseille	Examinateurs
	R. GRAF	Professeur à la Faculté des Sciences de Rouen	"
	P. VALENTIN	Professeur à la Faculté des Sciences de Rouen	"

THÈSE

PRÉSENTÉE

A LA FACULTÉ DES SCIENCES

DE L'UNIVERSITÉ DE ROUEN

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ES SCIENCES PHYSIQUES

PAR

Jean Claude LECORDIER

COUCHES MINCES DE NICKEL ET D'ALLIAGE CUIVRE-NICKEL

PRÉPARATION - CONDUCTIBILITÉ ET ELASTORESISTANCE.

SOUTENUE LE JOURNÉE DU DEVANT LA COMMISSION D'EXAMEN

MM. A. DELAUNAY, Doyen honoraire, Professeur à la Faculté des Sciences de Rouen — Président

R. BOUDOU — Maître de Conférences, Doyen honoraire de la Faculté des Sciences de Rouen — Examinateurs

R. CHAT — Professeur à la Faculté des Sciences de Rouen — "

P. VALENTIN — Professeur à la Faculté des Sciences de Rouen — "

Nº D'ORDRE au C.N.R.S.
A.O. 10231

THÈSE

PRÉSENTÉE

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE ROUEN

pour obtenir

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

par

Jean Claude LECORDIER

COUCHES MINCES DE NICKEL ET D'ALLIAGE CUIVRE-NICKEL
PREPARATION - CONDUCTIBILITE ET ELASTORESISTANCE.

présentée et soutenue le 10 JUILLET 1974

MM.	A. COLOMBANI	Doyen Honoraire, Professeur à la Faculté des Sciences de Rouen	Président
	P. ROUARD	Membre de l'Institut Doyen Honoraire de la Faculté des Sciences de Marseille	Examinateurs
	R. GRAF	Professeur à la Faculté des Sciences de Rouen	"
	P. VALENTIN	Professeur à la Faculté des Sciences de Rouen	"

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

A ma famille

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41544711_0002

A MONSIEUR LE DOYEN COLOMBANI

en témoignage de ma profonde gratitude

Que Monsieur le Doyen ROUARD, Membre de l'Institut, trouve ici l'expression de ma reconnaissance pour l'honneur qu'il me fait en acceptant de participer au Jury

Je remercie très vivement
Monsieur le Professeur GRAF et
Monsieur le Professeur VALENTIN
d'avoir accepté d'examiner ce travail

J'adresse mes remerciements

à Monsieur le Professeur CAULLET, Directeur de l'I.U.T. de Rouen qui m'a permis d'effectuer les analyses de spectrométrie d'absorption atomique, et Monsieur CHENNEVIER, qui les a très aimablement réalisées.

à Monsieur le Professeur BOUAZIZ, pour la préparation des solutions étalon.

à Monsieur le Professeur HAYMANN et Monsieur MALETRAS, pour l'examen de mes dépôts en microscopie électronique.

Je remercie vivement Monsieur PROTIN, pour l'aide efficace qu'il m'a apportée, mes Collègues, Messieurs PASQUET, CHARLES, DELAHAYES, LEBERTOIS, LIZIARD, pour la réalisation technique, ainsi que les personnes qui ont participé à l'impression de ce mémoire.

SOMMAIRE

INTRODUCTION .....

CHAPITRE 1

PREPARATION DES COUCHES MINCES

1. Groupe de pompage et dispositifs annexes 4

1.1. Groupe de pompage 4
1.2. Dispositifs d'évaporation 5
1.3. Supports des dépôts 5
1.4. Mesure de la température des couches 7
1.5. Réalisation du four 8
1.6. Régulation et asservissement de la température du four..... 10

2. Mesure des épaisseurs des couches 12

2.1. Microscope interférentiel 12
2.2. Appareil de mesure de masse à quartz 13
2.21. Résultats obtenus avec l'appareil à quartz 14

3. Analyse des couches minces 17

3.1. Spectrométrie d'absorption atomique 18
3.11. Principe 18
3.12. Mesure 19
3.13. Résultats 20
3.14. Pourcentage de nickel dans les échantillons 22

3.2. Polarographie 22
3.21. Principe 22
3,22. Mesure 23
3.23. Résultats 24

3.3. Conclusion 24

4. Mesure des couches minces sous vide 26

4.1. Contacts évaporés sur les supports 27
4.11. Mesures de résistivité et de coefficient de température 27
4.12. Mesures d'extensométrie 28

4.2. Liaison entre les couches et l'extérieur 28

4.3. Procédés de mesure des résistances 29
4.31. Pont de Wheatstone 29
4.32. Enregistrement 29
4.33. Enregistrement à partir d'un voltmètre-ohmètre numérique 29

CHAPITRE 2

EXTENSOMETRIE - DISPOSITIFS DE MESURE

1. Banc d'extensométrie 33

1.1. Description 33
1.2. Etalonnage du banc d'extensométrie 34

2. Préparation des couches pour la mesure 37

2.1. Collage 37
2.2. Connexions entre la couche et les ponts de mesure 38

3. Mesure des variations relatives de résistance 38

3.1. Pont d'extensométrie 38
3.2. Appareil d'extensométrie construit au laboratoire 39

CHAPITRE 3

PREPERATION ET CONDUCTIBILITE DES COUCHES MINCES D'ALLIAGE CUIVRE-NICKEL

1. Travaux antérieurs sur l'alliage cuivre-nickel 47

2. Mode de préparation des couches et formation de l'alliage 55

2.1. Estimation des temps et des températures de recuit nécessaires pour former l'alliage 55
2.2. Conditions expérimentales du recuit 60
2.21. Montée en température 60

3. Résultats 61

3.1. Evolution des couches au cours du recuit 61
3.11. Evolution des dépôts de métaux purs 61
3.12. Evolution des dépôts de Cu-Ni au cours du recuit 68
Evolution des dépôts à 45 % at Ni lorsque les deux constituants sont évaporés séparemment 75

3.2. Propriétés des dépôts d'alliage après recuit 81
3.21. Résistivité et coefficient de température 81

4. Détermination de la température de recuit la plus basse possible permettant la formation de l'alliage 85

5. Influence de la température du support pendant l'évaporation 87

6. Interprétation des résultats concernant la conductibilité de l'alliage cuivre-nickel 90

CHAPITRE 4

ELASTORESISTANCE DU NICKEL PUR ET DE L'ALLIAGE CUIVRE-NICKEL

1. Magnétorésistance 102

2. Magnétostriction 103

3. Définitions et conditions expérimentales 105

3.1. Coefficient de jauge 105

3.2. Influence de la déformation d'un métal sur sa résistance à l'intérieur du domaine élastique 107

3.3. Influence de la pression sur la résistivité d'un métal 109

3.4. Mode d'application des inductions 111

4. Résultats expérimentaux 114

4.1. Extensométrie d'un dépôt de nickel pur d'environ 1200 Å 114

4.11. Comportement réversible 114

4.12. Effets irréversibles - Hystérésis 122

4.2. Extensométrie des dépôts de nickel pur, influence de l'épaisseur 128

4.21. Résultats expérimentaux - extensométrie 128

4.22. Magnétorésistance - résultats 128

4.23. Analyse des résultats 134

4.231. Aimantation perpendiculaire au plan du dépôt .. 135

4.232. Aimantation dans le plan du dépôt 137

4.233. Comparaison aux résultats expérimentaux 139

4.234. Remarques sur la structure magnétique des dépôts de nickel 141

4.3. Extensométrie de l'alliage 144

4.31. Résultats expérimentaux 144

4.311. Extensométrie de l'alliage Cu-Ni entre 60 et 100 % at de nickel 144

4.312. Extensométrie de l'alliage Cu-Ni entre 0 et 60 % at de nickel 149

CONCLUSION 151

BIBLIOGRAPHIE 153

INTRODUCTION

Ce travail a été entrepris afin d'examiner la possibilité de réaliser en couches minces des jauges de contrainte ayant des performances identiques à celles des jauges à fil conventionnelles.

Deux cas étaient possibles :

- soit utiliser des semiconducteurs qui permettent d'atteindre des coefficients de jauge importants mais qui ont l'inconvénient d'avoir un coefficient de température très élevé,

- soit réaliser des jauges de métaux ou d'alliages ayant un coefficient de jauge faible mais associé à un coefficient de température très bas. C'est cette dernière solution que nous avons retenue en choisissant l'alliage cuivre-nickel qui pour certaines concentrations présente un coefficient de température extrêmement faible.

Nos dépôts étant obtenus par évaporation simultanée du cuivre* et du nickel* à partir d'un ceuset unique, nous avons été amenés à vérifier que le pourcentage en nickel des couches était identique à celui des deux métaux en présence dans le creuset. L'analyse des couches, réalisée par polarographie et par spectrométrie d'absorption atomique a montré que les concentrations dans les dépôts et dans le creuset sont identiques.

L'alliage a ensuite été obtenu par diffusion à haute température.

Les travaux de MOTT ont permis de rendre compte d'une manière satisfaisante des variations de la résistivité et du coefficient de température de l'alliage massif considéré comme une solution solide. Nous retrouvons ces propriétés pour l'alliage en couches minces aux épaisseurs étudiées (de l'ordre de 1000 Å).

Aux fortes concentrations en nickel, on obtient pour le coefficient de jauge un comportement particulier lié à la magnétostriction et à la magnétorésistance de l'alliage dont un constituant est ferromagnétique.

Nous avons donc étudié spécialement l'extensométrie du nickel pour différentes épaisseurs. Les phénomènes observés s'expliquent bien par une structure magnétique en domaines, notamment les effets irréversibles sous l'action des contraintes

---

* cuivre et nickel : Johnson Matthey, grade I

Ces variations irréversibles de résistance de dépôts ferromagnétiques devraient pouvoir permettre moyennant certaines améliorations de réaliser des jauges de contrainte à mémoire.

Enfin l'étude de l'extensométrie de l'alliage dans la zone de concentration non ferromagnétique, permet de constater qu'on obtient un coefficient de jauge voisin de 2 vers 55 % at Ni avec un coefficient de température de la résistance de l'ordre de 10^{-5}.

L'exposé de ce travail est divisé en quatre chapitres.

Le premier est consacré à la préparation des dépôts et à la description de tous les dispositifs nécessaires pour cette préparation ; groupe de pompage, évaporateur, four de recuit, régulateur de température. Nous y avons également exposé les analyses qui ont été réalisées sur les couches afin d'en mesurer leur pourcentage en nickel. Enfin, nous avons décrit l'appareillage de mesure qui nous a permis de suivre automatiquement l'évolution de la résistance des dépôts pendant les recuits.

Dans le second chapitre, nous avons présenté les montages qui nous ont servi à réaliser nos mesures d'extensométrie, c'est à dire le banc de flexion et son étalonnage, ainsi que les ponts de mesure de variation relative de résistance. L'un d'eux a été spécialement réalisé pour les mesures sur les jauges de forte résistance électrique.

Le troisième chapitre est consacré à l'évolution des dépôts pendant les recuits, notamment au cours de montées en température proportionnellement au temps. Cette méthode nous a permis de calculer l'énergie d'élimination des lacunes dans nos dépôts de cuivre et de nickel purs. Pour l'alliage, nous avons pu ainsi faire apparaitre les différentes étapes de sa formation avec les températures limites correspondantes. Enfin nous avons déterminé les variations de la résistivité et de son coefficient de température en fonction de la concentration en nickel.

Dans le quatrième chapitre sont exposés nos résultats d'extensométrie. La première partie est consacrée aux modifications intervenant dans les coefficients de jauge du nickel pur lorsqu'il est soumis avant les contraintes à des inductions qui modifient sa structure magnétique. Nous avons également examiné les transformations irréversibles de résistance, qui se produisent dans ces conditions au cours du cycle d'élongation.

La seconde partie correspond à l'extensométrie de l'alliage entre 0 et 100 % de nickel.

CHAPITRE I

PREPARATION DES COUCHES MINCES

1. GROUPE DE POMPAGE ET DISPOSITIFS ANNEXES

1.1. Groupe de pompage

Le dispositif de pompage est tout à fait classique. Il comprend une pompe primaire rotative à deux étages de 30 m^3/h, une pompe à diffusion d'huile (DC 704) de 1 200 l/sec surmontée d'un baffle à chevrons refroidi à l'eau et une enceinte de travail.

Une vanne à plateau permet de l'isoler de la pompe à diffusion. Un système de deux vannes à 90° permet de relier la pompe primaire soit à la sortie de la pompe à diffusion, soit à l'enceinte pour le prévidage.

Les joints fixes ou n'ayant à subir que de rares démontages sont en aluminium ou en viton. Les seuls joints néoprènes sont ceux des vannes, le viton n'ayant pas donné de bons résultats par manque d'élasticité.

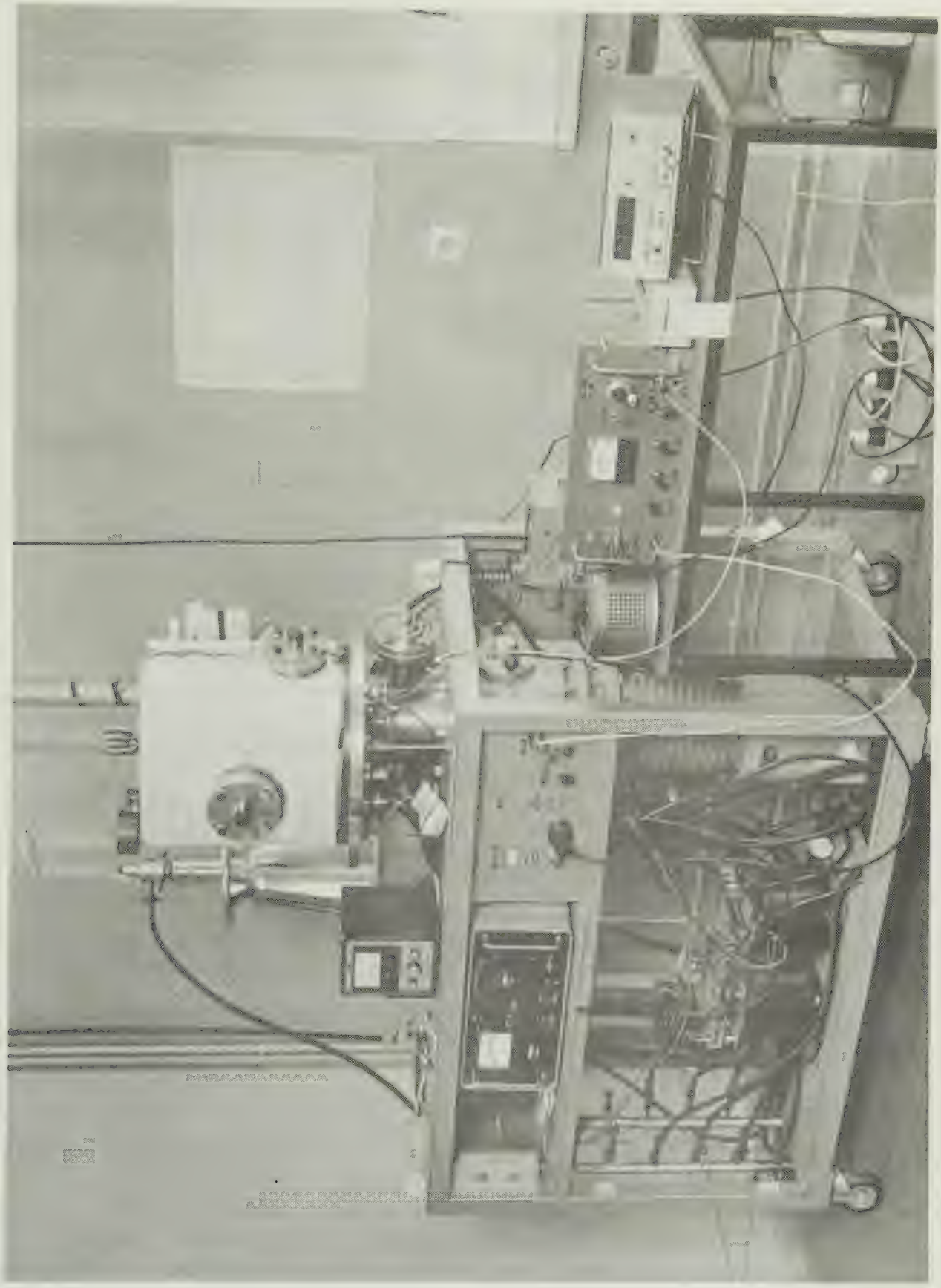
Un piège ionique [1] placé immédiatement en sortie de la pompe primaire permet de supprimer une partie de la contamination de l'enceinte due aux remontées d'hydrocarbures provenant de l'huile de cette pompe.

L'alimentation haute tension du piège ionique est fournie par un transformateur dont la tension secondaire est redressée par un pont de diodes HT puis filtrée.

Une lampe de forte puissance (230 V, 400 W), à filament de tungstène placée en série avec le primaire de ce transformateur permet de limiter la puissance fournie par ce dernier lorsque l'impédance du piège ionique est faible.

A la fin du pompage primaire, le débit dans le piège est très faible, la chute de tension dans cette lampe est également très faible si bien que la tension secondaire atteint son maximum (5000 V).

L'illumination de cette lampe fournit en même temps une indication sur la pression dans le circuit de vide primaire. Le piège ionique se trouve alimenté dès que l'on enclenche la pompe primaire.



VUE GENERALE DE L'INSTALLATION A VIDE

ET DES DISPOSITIFS DE MESURE ET DE REGULATION ASSOCIES

Un piège à azote est également placé dans l'enceinte. Il comprend un réservoir en acier inoxydable de 0,5 l environ sur lequel est serré une plaque de cuivre de 200 × 150 × 2 mm. Un dispositif automatique permet le remplissage périodique de ce piège qui a une autonomie d'environ deux heures.

La cloche peut également subir un léger étuvage à 90°C grâce à une jaquette chauffante.

Cet ensemble donne une pression limite totale de 3.10^{-8} torr. Pendant les évaporations, cette pression reste inférieure à 5.10^{-7} torr et elle ne dépasse pas 5.10^{-8} torr pendant les recuits.

1.2. Dispositif d'évaporation

Les couches de métal pur ou d'alliage sont évaporées à partir d'un dispositif unique constitué par un creuset conique (C) d'oxyde de bérylium chauffé par une spirale de fil de tungstène (F) de 0,8 mm de diamètre (figure I.1).

Autour de cet ensemble on rencontre successivement un réflecteur de tantale poli (T_1), un écran d'alumine (A_1), un autre réflecteur (T_2) et un second écran d'alumine (A_2). L'ensemble reste centré grâce à un support (S) en acier inoxydable. Ces éléments ont pour but d'améliorer le rendement du filament et de donner une température homogène dans le creuset. Ils permettent en outre de porter le creuset à une température suffisante pour obtenir un taux d'évaporation du nickel important. Ceci évite d'avoir à porter le filament de tungstène à une température telle que pour le même taux d'évaporation il se produit en général une destruction du creuset au contact tungstène-creuset.

Les filaments coniques utilisés avec ces écrans n'ont pas à être réalisés avec autant de précision que lorsque l'on utilise simplement le système creuset-filament.

La présence de ce dispositif augmente considérablement la durée de vie des creusets et des filaments.

Une puissance électrique de 220 VA (26 A × 8,5 V) permet d'obtenir à 230 mm un taux moyen de dépôt de 400 Å/mn pour le cuivre et de 120 Å/mn pour le nickel

1.3. Supports des dépôts

Nous avons utilisé deux types de supports.

Pour l'étude de l'alliage, de sa formation, de son coefficient de température, les supports utilisés étaient des lames de "vycor"*(90 × 14 × 2 mm) polies optiquement sur une face.

(*) vycor : verre à 96 % de silice et 4 % d'anhydride borique. Coefficient de dilatation entre 25 et 800°C compris entre 8 et 6.10^{-7} cm.°C^{-1}

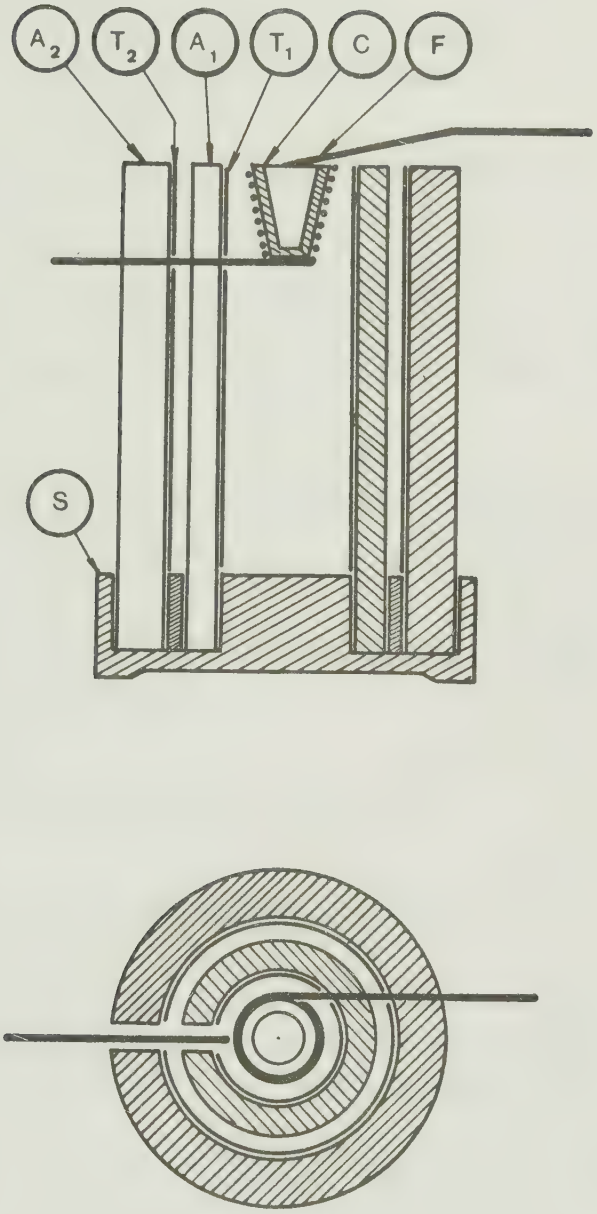


Figure I.1

Dispositif d'évaporation

Pour l'extensométrie, les supports devant se déformer, nous avons choisi des lamelles couvre objet de microscope de 22 × 22 × 0,15 mm. L'usage de ces derniers supports est unique.

Afin de réemployer les lames de vycor déjà utilisées, on attaque par une solution de perchlorure de fer la couche et les contacts de mesure. Cette opération est suivie d'un dégraissage dans un bac à ultrasons contenant une solution de détergent.

Après un rinçage abondant à l'eau permutée, puis à l'eau distillée, elles sont séchées à l'air chaud.

Les lames couvre objet servant à l'extensométrie sont avant l'évaporation des contacts, dégraissées avec une solution bouillante du même détergent. Il est en effet plus difficile d'utiliser le bac à ultrasons pour ces lamelles fragiles. Elles sont ensuite rincées et séchées comme les précédentes.

A la fin des traitements, ces lames sont parfaitement mouillables sur toutes leur surface. Après ce nettoyage, on procéde à l'évaporation des contacts de mesure qui sont réalisés en cuivre épais (7 500 Å environ). Avant d'être utilisées, c'est à dire, lorsqu'elles sont mises sous vide et avant l'évaporation des couches, elles subissent un étuvage à une température au moins égale à celle qu'atteindra la couche étudiée lors des traitements thermiques ultérieurs.

1.4. Mesure de la température des couches

La température du four est mesurée à l'aide d'une résistance de platine de 100 ohms à 0°C.

Ces éléments utilisables entre - 260 et 750°C sont noyés dans un batonnet de céramique long de 32 mm et de 1,6 mm de diamètre. L'élément sensible occupe 22 mm à partir de l'extrèmité opposée à la sortie des fils de mesure.

Les écarts donnés par ces résistances sont de $\pm$ 0,4°C à 0°C et de $\pm$ 4°C à 600°C. Leur constante de temps est inférieure à 0,1 sec.

La principale difficulté dans la mesure sous vide de la température de couches minces est la réalisation de l'égalité des températures de la couche et de l'élément sensible (résistance de platine ou thermocouple).

La réalisation d'un four ayant ces caractéristiques doit tenir compte de plusieurs exigences contradictoires :

- se comporter comme une enceinte isotherme

- avoir une constante de temps assez faible dans une gamme importante de température pour obtenir une bonne précision si l'on veut asservir la température

- avoir un bon rendement pour éviter que l'énergie dépensée inutilement ne provoque l'échauffement des éléments voisins dans l'enceinte

à vide ce qui peut être néfaste pour leur fonctionnement et pour la pression totale pendant le recuit.

1.5. Réalisation du four

Le four (figure I.2) est réalisé entièrement en cuivre afin d'éviter les gradients de température ; seules les pattes de fixation dans le groupe sont en acier inoxydable perforé pour diminuer les pertes par conduction. L'ensemble des éléments chauffants est enfermé à l'intérieur d'un réflecteur de cuivre (1) poli intérieurement et entièrement clos. Seules quelques ouvertures de petite dimension permettent le dépôt de la couche sur le support, le passage des fils de mesure de température, de mesure de la résistance des couches et l'alimentation du four.

Le support (2) de la couche est chauffé par rayonnement et par contact par deux blocs de cuivre (3) et (4). Il est serré dans une encoche taillée dans la pièce (3) par deux barrettes (5). La face d'appui de ces barrettes sur le support est évidée dans sa partie centrale afin de laisser passer le contact de mesure du dépôt et assurer ainsi son isolement par rapport à la masse. La face inférieure du support sur laquelle est déposée la couche se trouve à 1/10 mm en retrait de celle du bloc (3) ; ceci permet d'assurer l'isolement entre la couche et le cache (6).

Les deux éléments (3) et (4), afin d'éviter un rayonnement néfaste au rendement de l'ensemble sont chauffés de l'intérieur par des plaques de tantale (7) de 0,1 mm d'épaisseur découpées en forme de grecque et dont l'isolement est assuré par des feuilles de mica.

Les deux éléments chauffants sont en série, une des extrémités est reliée à la masse du four afin d'éviter une connexions supplémentaire.

La sonde (8) à résistance de platine est logée à l'intérieur du bloc de cuivre à quelques 1/10 mm du support de la couche.

Cet ensemble permet avec une puissance électrique de 220 VA de monter à 620°C.

La concordance entre la température de la sonde et la température de la couche a été vérifiée de la façon suivante : nous avons dans le dispositif décrit, déterminé la température de Curie d'une couche de nickel épais, cette couche ayant au préalable été recuite à 400°C. Le point trouvé au cours du refroidissement se situe à 360°C (à la sonde) ce qui correspond bien aux valeurs trouvées habituellement dans la littérature.

Un autre dispositif plus sommaire antérieur à celui que nous avons décrit donnait ce point à une température de sonde de 380°C, ce qui correspond à une température de couche inférieure de plus de 20°C à celle de la sonde. Les diverses améliorations qui ont été apportées, notamment l'installation du second élément chauffant (3), puis celle du réflecteur de cuivre (1) poli enfermant l'ensemble ont réduit progressivement cet écart à une valeur suffisamment faible pour ce type de mesures.

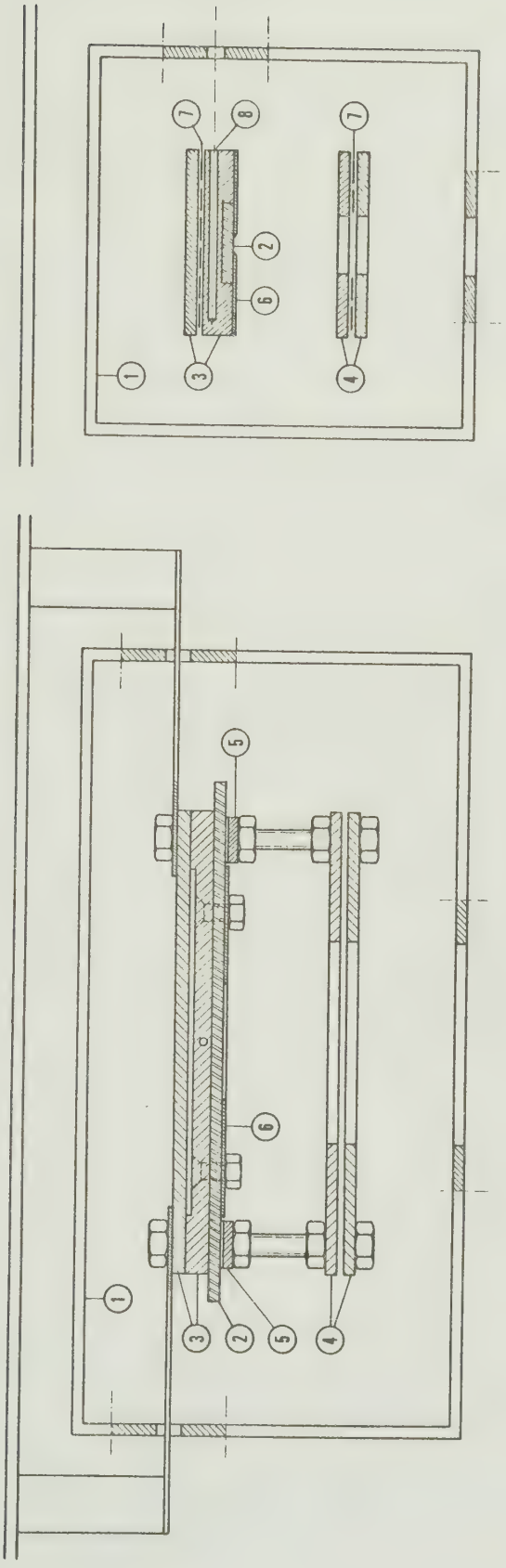


Figure I.2

1.6. Régulation et asservissement de la température du four (Fig.I.3)

Au four précédent était adjoint un dispositif manuel d'alimentation comprenant un alternostat et un transformateur 220-12 V, l'ensemble permettant de faire varier entre 0 et 12 volts la tension aux bornes du four.

Ce système permettait de régler la température par paliers entre l'ambiante et 620°C. Les temps de stabilisation à une température donnée étaient longs et il était pratiquement impossible d'obtenir une température déterminée compte tenu de l'imprécision de la courbe d'étalonnage que nous avions pu tracer en fonction de l'intensité dans le four ou de la tension à ses bornes.

Dans le but de simplifier ces manoeuvres, d'obtenir une plus grande précision ainsi qu'une meilleure stabilité, nous avons réalisé au laboratoire un régulateur électronique de température (*).

Le système détecteur d'écart est un pont de Wheatstone alimenté en alternatif. Les deux branches reliées à la masse contiennent respectivement la sonde à résistance de platine, et un potentiomètre dix tours, permettant de régler le point de fonctionnement du régulateur. Ce potentiomètre peut être entrainé manuellement par un bouton gradué 1 000 points ou par un moteur synchrone à deux sens de rotation par l'intermédiaire d'une boite mécanique à trois vitesses, ce qui permet des montées ou descentes de la valeur de la résistance de la sonde de platine proportionnellement au temps. Ceci donne pour la température une variation qui est sensiblement proportionnelle au temps, l'écart de linéarité étant au maximum de $\pm$ 2,5 %.

Le pont de Wheatstone est suivi d'un préamplificateur puis d'un amplificateur de puissance attaquant par l'intermédiaire d'un transformateur de rapport 1 à point milieu équilibré au secondaire, le détecteur à pont de phase dont la tension de sortie commande le moteur d'intégration grâce à un étage symétrique d'adaptation.

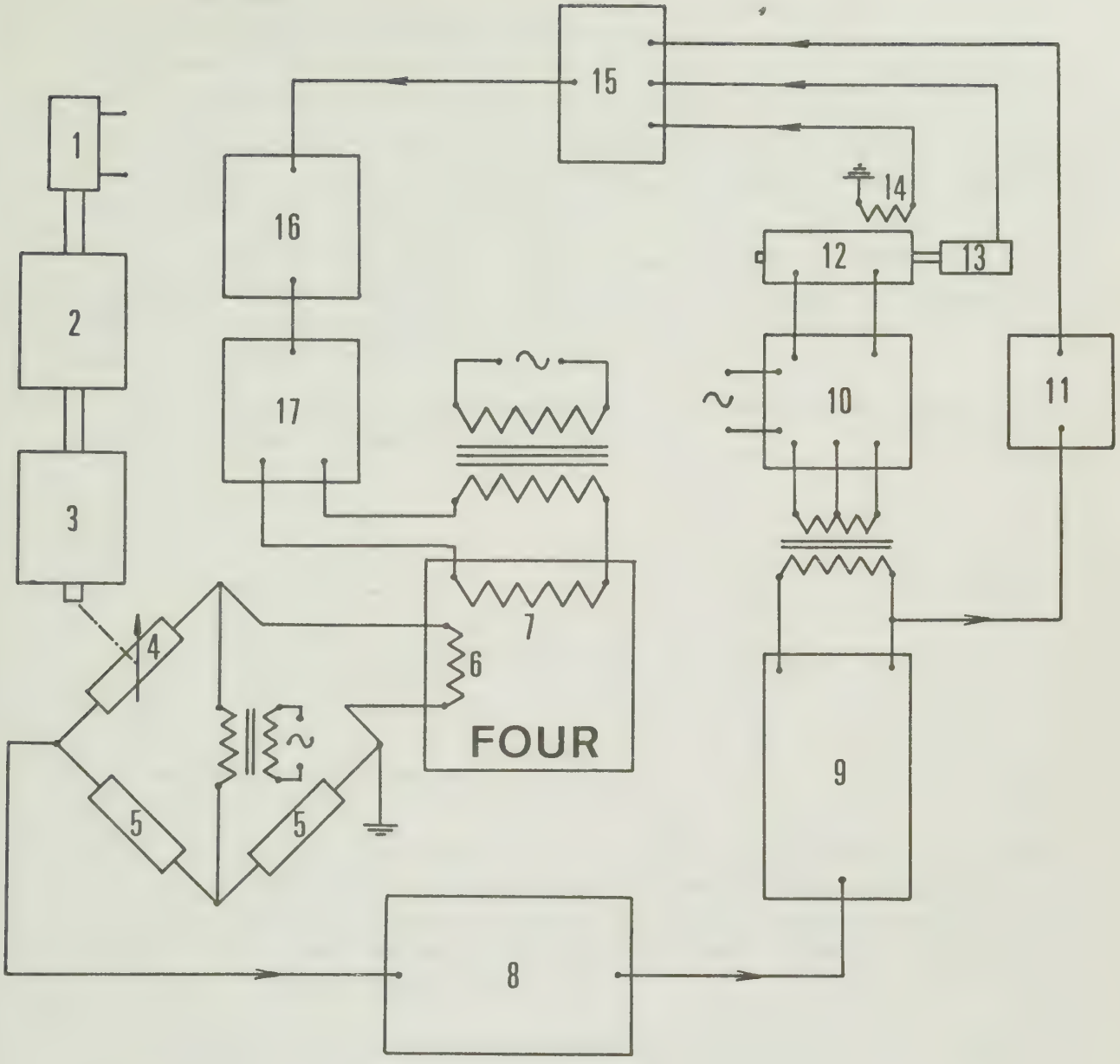
L'action proportionnelle est obtenue à partir de la tension de sortie de l'amplificateur de puissance grâce à un second pont de phase de conception plus simple que le précédent et réalisé avec un transistor unique fonctionnant en saturation et où les fonctions émetteur et collecteur sont échangées à chaque demi-période.

L'action dérivée est obtenue à partir de la tension fournie par l'enroulement tachymétrique du moteur d'intégration.

Le dosage de ces trois actions se fait séparément sans intéraction des unes sur les autres.

La tension résultante fournie alimente une lampe à filament de tungstène éclairant une photorésistance.

(*) Ce travail a fait l'objet d'un mémoire présenté par Monsieur Protin au C.N.A.M. pour l'obtention du titre d'Ingénieur.



1. *Potentiomètre de recopie de la température*
2. *Moteur synchrone et réducteur*
3. *Boite de vitesse*
4. *Potentiomètre d'affichage de la température de consigne (commande manuelle ou motorisée)*
5. *Résistances d'équilibrage du pont*
6. *Sonde à résistance de platine*
7. *Elément chauffant du four*
8. *Préamplificateur*
9. *Amplificateur de puissance*
10. *Pont de phase et amplificateur de puissance*
11. *Circuit démodulateur auxiliaire à pont de phase (action proportionnelle)*
12. *Moteur d'intégration*
13. *Potentiomètre d'intégration (action intégrale)*
14. *Enroulement tachymétrique du moteur d'intégration (action dérivée)*
15. *Circuit mélangeur*
16. *Circuit de commande des thyristors de puissance*
17. *Circuit de puissance à thyristors.*

Figure 1.3

Les variations de résistance de cette dernière modifient l'angle de passage de deux thyristors placés tête bêche en série avec le four dans le secondaire d'un transformateur 220-12 V à l'aide d'un transistor unijonction leur fournissant les impulsions de déclenchement.

Le dispositif comprend en outre les circuits d'alimentation de l'ensemble ainsi qu'un affichage de l'écart en degrés C entre la température du four et la température de consigne.

En régulateur, c'est à dire à température fixe, la précision de la régulation est de l'ordre de $\pm$ 0,25°C. En système suiveur, lorsque l'on impose une variation de 2,5°C/mn, l'écart est toujours inférieur à 1° jusqu'à 580°C et atteint 2° à 600°C.

En cas d'arrêt à cette température, on retrouve les écarts correspondants au fonctionnement en régulateur.

2. MESURE DES EPAISSEURS DES COUCHES

2.1. Microscope interférentiel

Les mesures d'épaisseurs ont été faites le plus souvent au microscope interférentiel [2]. La plupart des couches que nous avons étudiées ayant une épaisseur voisine de 1 200 Å, ce procédé donne une précision suffisante dans ce domaine. On peut en effet estimer à $\pm$ 50 Å l'erreur qui s'introduit dans ce type de mesure.

Certaines précautions sont cependant nécessaires dans l'emploi de cette méthode si l'on veut obtenir une bonne précision :

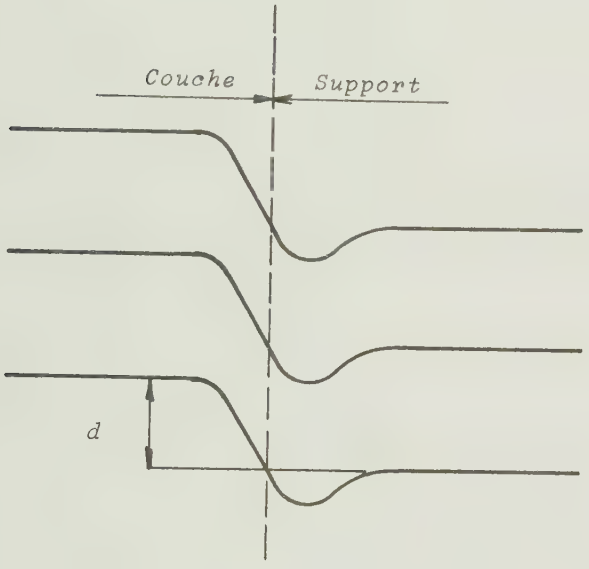
- les franges d'interférence que l'on photographie doivent à la fois être fines et contrastées. Un choix assez critique de l'épaisseur de la couche semi-réfléchissante d'argent déposée sur la lame d'interférence permet d'obtenir un bon compromis entre la finesse et le contraste.

- cette couche semi-réfléchissante d'argent s'altère rapidement à l'air et ses propriétés optimales ne se conservent que quelques jours après l'évaporation, ce qui nous conduit à réargenter ces lames immédiatement avant chaque série de mesures.

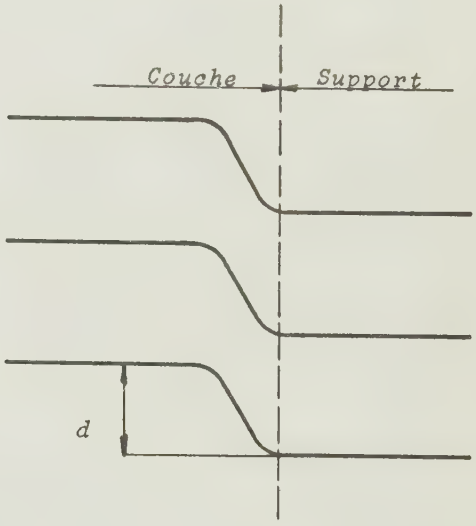
- la couche réfléchissante d'argent que l'on évapore habituellement sur la couche mince et sur son support afin de donner à l'ensemble un haut pouvoir réflecteur ne nous a pas donné entière satisfaction. Dans le cas de nos couches, on observe en effet sur les franges un arrondi (Figure 4 a) qui est une source d'erreur lors de la lecture du décalage d des franges correspondant à l'épaisseur de la lame.

Ce défaut qui a été éliminé par évaporation d'une couche de nickel avant la couche d'argent (Figure I.4b) semble correspondre à une épaisseur d'argent plus faible au voisinage de la couche à mesurer que sur la couche elle-même et sur le reste du support.

- la lecture des négatifs pour la mesure de la dénivellation et de l'interfrange a été faite à l'aide d'un microscope muni d'un oculaire micrométrique à tambour. L'utilisation de cet oculaire sur le microscope interférentiel est très délicate par suite des vibrations se produisant sur l'appareil lorsque l'on tourne le tambour, ce qui provoque des déplacements en bloc du système de franges.



I.4 a



I.4 b

Figure I.4

2.2. Appareil de mesure de masse à quartz

Nous avons également utilisé pour contrôler les masses déposées en cours d'évaporation, un appareil à quartz vibrant : le quartz d'un oscillateur HF fonctionnant à 5 MHz environ a une de ses faces exposées sous vide au creuset d'évaporation.

Cette face a reçu avant la première évaporation une électrode constituée par un dépôt d'argent réalisé également par évaporation sous vide. Le contact électrique est assuré sur cette face par un ressort ne masquant qu'une très petite partie de la surface totale. L'autre électrode est constituée par une surface rectifiée parfaitement plane du boitier métallique de l'oscillateur qui est également placé sous vide.

Cet ensemble est refroidi par une circulation d'eau afin d'éviter les effets de dérive et d'hystérésis dus au rayonnement du creuset pendant l'évaporation.

La taille du quartz choisie par le constructeur est une coupe AT donnant le coefficient de température minimum.

L'oscillateur à quartz est relié à un boitier de mesure par l'intermédiaire de câbles coaxiaux et d'un passage de mesure.

Les variations de fréquence de l'oscillateur à quartz sont sensiblement proportionnelles à la masse déposée pendant l'évaporation :

$$\Delta F \simeq - k\Delta m.$$

La somme des variations de fréquence résultant d'évaporations successives ne doit pas dépasser 100 KHz pour un quartz oscillant à cette fréquence [3] [4]. En effet dans ce cas la variation du coefficient k est d'environ 4 %.

2.21. Résultats obtenus avec l'appareil à quartz

Lorsqu'il est utilisé pour la préparation des couches, du fait des dimensions du four dans lequel sont placés les supports, le quartz ne se trouve pas dans l'axe du creuset. Sa position est cependant invariable par rapport au creuset et au support des couches car il est fixé rigidement sur le même plateau intermédiaire que le four.

La distance entre le quartz et le creuset est également différente de celle qui sépare ce dernier du support de la couche (Figure I.5).

Le pourcentage en nickel des couches d'alliage étant dans notre procédé déterminé par le pourcentage des deux constituants dans le creuset, il était important de savoir comment s'évaporent le cuivre et le nickel, c'est à dire de savoir si des masses identiques des deux constituants donnent sur une même surface des dépôts de même masse.

Nous avons donc évaporé des masses croissantes de cuivre puis de nickel et nous avons déterminé à chaque fois les variations de fréquence correspondantes, la masse maximum évaporée ne dépassant pas 100 mg car pour la préparation de nos couches les plus épaisses, la masse de métal évaporée reste toujours inférieure à cette valeur.

Pour réaliser ces mesures le quartz a été mis à l'emplacement habituel des supports des couches minces, c'est à dire à 230 mm dans l'axe du creuset.

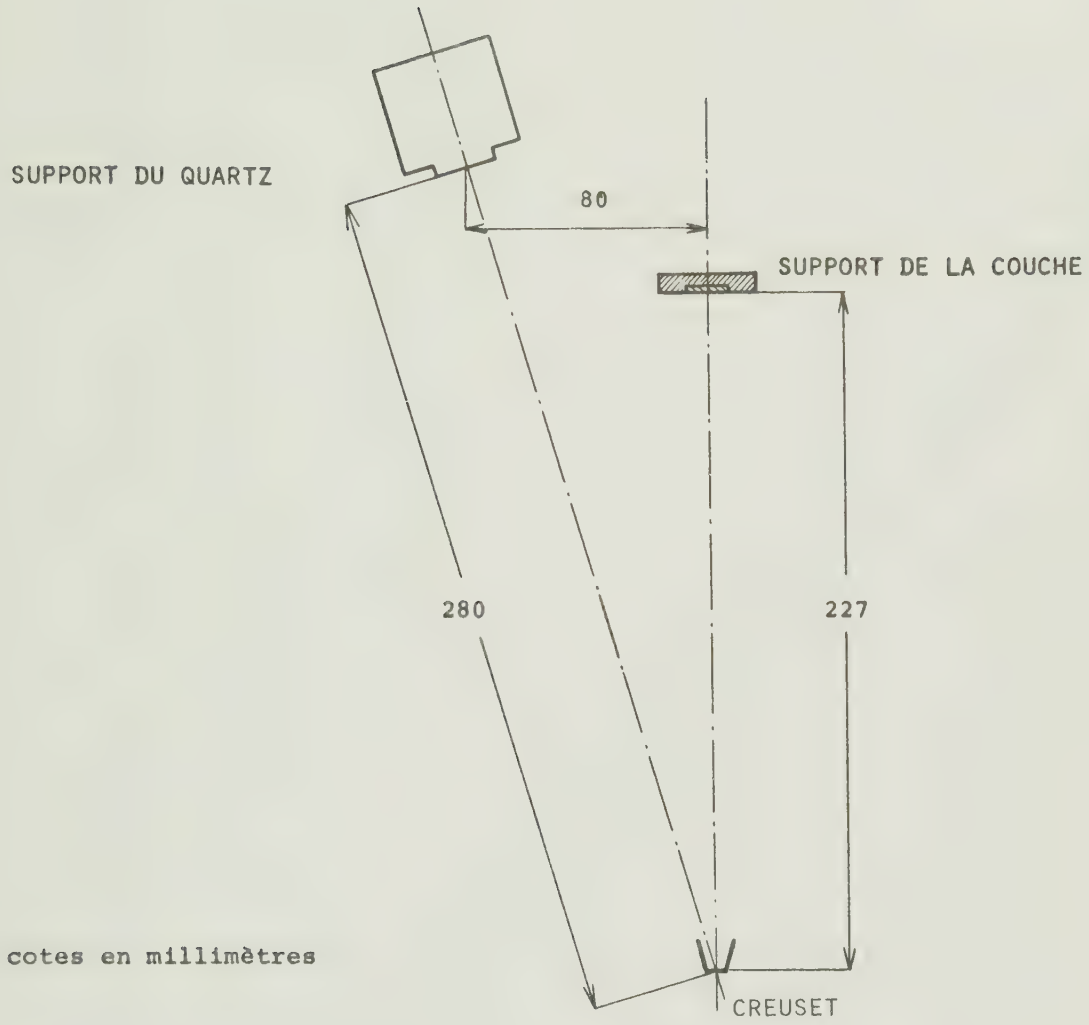


Figure I.5

On obtient pour le cuivre et le nickel et dès que la masse évaporée est supérieure à 20 mg des droites parallèles ne passant pas par l'origine et d'équations respectives :

$\Delta f_{Cu} = 45,3\ m_{Cu} + 211$ Figure I.6 (courbe 1)

$\Delta f_{Ni} = 45,3\ m_{Ni} + 395$ Figure I.6 (courbe 2)

(F en Hz et m en mg)

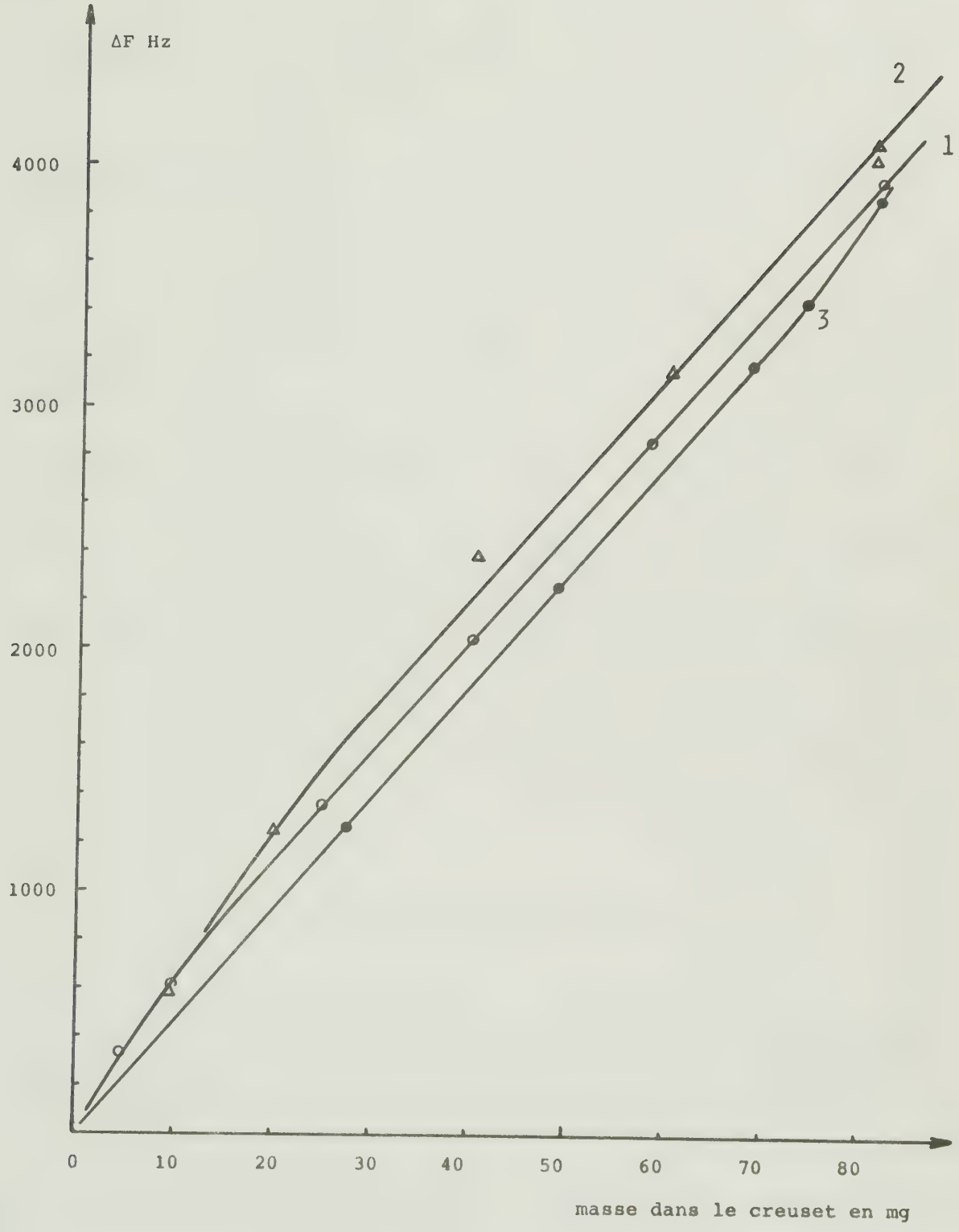

ΔF Hz
4000
3000
2000
1000
0
10
20
30
40
50
60
70
80
masse dans le creuset en mg
1
2
3

Figure I.6

Au dessous de 20 mg ces courbes rejoignent l'origine.

Pour chaque point, le creuset a été vidé complètement de son contenu.

D'autre part, partant de la même masse totale de cuivre dans le creuset, celui-ci a été vidé en plusieurs fois, la masse de métal évaporée à chaque fois étant déterminée par pesée du creuset.

La courbe donnant les ΔF totales en fonction des masses évaporées est une droite passant par l'origine. On ne rejoint la courbe précédente correspondant au cuivre que lorsque la masse restant dans le creuset devient inférieure à 20 mg environ (figure I.6, courbe 3).

Le défaut de linéarité dans la courbe donnant la variation de fréquence en fonction de la masse évaporée semble donc dû à un accroissement du rendement du creuset lorsque la masse de métal restant à évaporer devient inférieur à 20 mg environ. Le défaut est plus accentué pour le nickel que pour le cuivre.

Lors de la préparation des couches d'alliage, les deux métaux étant en présence dans le creuset, on constate une séparation des deux constituants, le cuivre s'évaporant très vite, avant le nickel.

Le cuivre s'évaporant toujours en présence de nickel, on peut admettre que la masse déposée est proportionnelle à la masse évaporée.

Par contre, l'évaporation se terminant par celle du nickel, la masse condensée de ce métal suit la courbe relevée avec l'appareil à quartz.

On peut donc penser que le pourcentage en nickel dans la couche est plus élevé que celui existant au préalable dans le creuset, ceci étant dû à l'accroissement du rendement à la fin de l'évaporation, cette anomalie étant d'autant plus importante que le pourcentage en nickel est faible.

3. ANALYSE DES COUCHES MINCES

Il nous a donc semblé nécessaire, compte tenu des résultats précédents de vérifier les pourcentages obtenus sur un certain nombre de couches en fonction du pourcentage existant dans le creuset d'évaporation.

Pour cela deux méthodes différentes ont été employées :

- La spectrométrie d'absorption atomique
- La polarographie à impulsions.

Pour les deux types d'analyses, nous avons préparé des témoins à partir d'une masse totale constante de 0,082 g de cuivre et de nickel égale à la masse que nous utilisons habituellement pour obtenir des couches de 1 200 Å environ.

Ces dépôts ont été réalisés sur des lamelles couvre-objet de 22 × 22 mm à travers des caches circulaires de diamètre 20 mm. Deux témoins ont été préparés simultanément pour chaque valeur du pourcentage dans le creuset : sept paires pour l'analyse par polarographie et quatre paires pour la spectrométrie d'absorption atomique.

3.1. Spectrométrie d'absorption atomique

3.11. Principe [5]

L'élément à doser est introduit sous forme de composé chimique ou à l'état pur dans une solution acqueuse ou organique pulvérisée sous forme de brouillard dans un brûleur (air acétylène, dans notre cas). Il s'établit dans le panache de la flamme un équilibre thermique entre les divers niveaux d'énergie de l'atome. En fait, pratiquement tous les atomes sont dans leur état électronique fondamental. Par exemple, pour le cuivre à 3 000°K, le rapport des populations du niveau de résonance et du niveau fondamental est de $6{,}65.10^{-7}$.

Le passage de ces atomes à un état excité se fait avec absorption d'énergie sous l'action d'un rayonnement électromagnétique de même longueur d'onde que la raie d'absorption λ_o correspondant au changement d'état précédent. Pour obtenir le maximum d'absorption étant donnée la très faible largeur des raies d'absorption (5 - 50 mÅ), il faut que le rayonnement incident soit exactement centré sur λ_o et que la largeur de cette raie soit convenable (1 - 10 mÅ).

Pour cela, on utilise une des raies d'émission du métal que l'on veut doser. Ce rayonnement est obtenu à l'aide d'un tube à décharge à cathode creuse dont la cathode est réalisée dans le métal que l'on recherche ou que l'on veut doser.

Le spectromètre se compose donc :

- d'un tube à cathode creuse
- d'un obturateur tournant qui module le faisceau du tube précédent à une certaine fréquence. Ce dispositif associé avec un amplificateur sélectif élimine du signal de sortie la tension continue due à l'émission de la flamme sur la longueur d'onde adoptée
- le rayonnement sortant de la flamme est envoyé sur un monochromateur calé sur la longueur d'onde choisie
- d'un photomultiplicateur associé avec un amplificateur sélectif
- d'organes d'affichages de la tension de sortie de l'amplificateur : voltmètre, enregistreur.

Après le réglage des différents paramètres d'utilisation de l'appareil, il faut procéder à son étalonnage, ce qui se fait le plus souvent à l'aide de solutions étalon dont on connait exactement le dosage.

Pour cela, on envoie dans le bruleur le solvant pur qui a servi à préparer les solutions ce qui permet de régler le zéro de l'appareil. Le solvant est ensuite remplacé par les diverses solutions étalon et on relève à chaque fois la tension de sortie de l'amplificateur. Il suffit ensuite de passer les solutions inconnues, de relever la réponse de l'appareil et de se reporter à la courbe d'étalonnage pour obtenir la concentration cherchée.

Certaines précautions supplémentaires doivent être prises lorsque plusieurs corps sont en présence dans la solution et qu'il existe entre eux une intéraction dans ce type de mesures. Ce n'est pas le cas pour le cuivre et le nickel.

3.12. Mesure

a) Réglages de l'appareil

L'appareil utilisé est un Beckman 440

	NICKEL	CUIVRE
Tube d'émission	Cathode creuse nickel	Cathode creuse cuivre
Lampe	20 mA	10 mA
Air	29,5 psi	20 psi
Acétylène	5,5 psi	5 psi
HT PM	620 V	
Constante de temps d'intégration	16 sec.	16 sec.
Largeur de fente	5	5
λ utilisée	2 320 Å	324,7 Å

b) Préparation des solutions étalon

Des échantillons de cuivre et de nickel purs sous forme de fil de 0,5 mm de diamètre ont été préparés par pesée. La masse totale des deux constituants est sensiblement constante.

Les deux constituants correspondant à un pourcentage donné sont attaqués à l'acide nitrique pour analyse dans une fiole conique chauffée au bain de

sable. Lorsque l'attaque est terminée le contenu est transvasé dans un ballon jaugé de 100 cm^3. La fiole est rincée plusieurs fois à l'eau permutée puis le volume est complété à 100 cm^3.

On reprend ensuite 10 cm^3 de cette solution qui sont étendus à 250 cm^3. On prépare en outre à partir des solutions les moins concentrées en cuivre et en nickel, des solutions deux fois plus diluées que les précédentes.

On obtient ainsi cinq solutions étalon pour chaque métal avec les concentrations suivantes :

Cuivre	13,30	10,03	6,83	3,36	1,68	µg/cm^3
Nickel	12,99	9,92	7,08	3,38	1,69	µg/cm^3

D'autre part, les plaquettes témoin préparées par évaporation sous vide à partir de pourcentages en nickel connus dans le creuset sont attaquées à l'acide nitrique pour analyses et la solution obtenue est étendue à 25 cm^3.

Les concentrations en cuivre et en nickel obtenues dans ces solutions s'intercalent dans les valeursdes concentrations des solutions étalon. Dans ces 25 cm^3, une moitié servira au dosage du cuivre, l'autre au dosage du nickel.

3.13. Résultats

a) Détermination des masses de nickel dans les témoins

Etalonnage

concentration en µg Ni/cm^3	12,99	9,92	7,08	3,38	1,69
hauteur du créneau	101,5	77,7	56	27	13,5

Analyse des témoins

Masse de Ni dans le creuset	pourcentage Ni creuset	témoins n°	hauteur de créneau	concentration en µg/cm³	masse totale Ni dans échantillon en µg
16,18	19,68	A 1	23,8	3	76
16,18	19,68	A 2	24	3,1	76,5
33,22	40,32	B 1	48,5	6,2	155
33,22	40,32	B 2	46	5,9	147
49,26	59,97	C 1	68	8,7	217
49,26	59,97	C 2	67,5	8,6	215
65,9	80,49	D 1	86,5	11	276
65,9	80,49	D 2	84	10,7	268

b) Détermination des masses de cuivre dans les témoins

Etalonnage

concentration en µg/cm³	13,30	10,03	6,83	3,36	1,68
hauteur de créneau	96,5	76,5	54,6	28,5	15,2

Analyse des témoins

% Ni dans le creuset	Témoins n°	hauteur créneau	concentration moyenne courbe et interpolation linéaire µ g/cm³		Masse totale Cu dans échantillon en µg
19,68	A 1	85,4	11,5	11,5	286
19,68	A 2	84,7	11,3	11,4	283
40,32	B 1	66,2	8,4	8,5	210,5
40,32	B 2	67,8	8,7	8,8	217
59,97	C 1	47,2	5,75	5,8	144
59,97	C 2	46,8	5,7	5,8	142,5
80,49	D 1	23,2	2,6	2,7	65,5
80,49	D 2	23,5	2,65	2,7	66,2

3.14. Pourcentage de nickel dans les échantillons (fig. I.7)

témoins n°	% Ni dans le creuset	concentration en Ni µg/cm³	concentration en Cu µg/cm³	% Ni échantillon
A 1	19,68	3	11,5	20,9
A 2	19,68	3,1	11,4	21,2
B 1	40,32	6,2	8,5	42
B 2	40,32	5,9	8,8	40,1
C 1	59,97	8,7	5,8	59,7
C 2	59,97	8,6	5,8	59,8
D 1	80,49	11	2,7	80,4
D 2	80,49	10,7	2,7	79,7

Nous avons vérifié que l'eau permutée utilisée ne contenait pas de trace décelable de cuivre ou de nickel.

3.2. Polarographie

3.21. Principe [6][7]

La polarographie met en jeu l'électrolyse de solutions électro-oxydables ou réductibles entre une électrode à goutte de mercure et une électrode de référence.

On fait varier la tension continue appliquée entre les deux électrodes et on mesure les variations correspondantes du courant dans le circuit. Lorsque l'on augmente la tension à partir de zéro on observe d'abord un très faible courant résiduel puis lorsque l'on atteint le potentiel de décomposition de l'ion métallique le processus de réduction commence. La vitesse de réduction continuant à augmenter le courant augmente également.

Comme les ions arrivent à l'électrode à goutte de mercure uniquement par diffusion il arrive un moment où les ions sont réduits aussi vite qu'ils diffusent vers la surface de la goutte de mercure et le courant cesse d'augmenter. La courbe ainsi obtenue i = f(v) constitue un polarogramme ou vague polarographique ou vague de réduction. Le courant de diffusion maximal (différence entre courant total et courant résiduel) est proportionnel à la concentration du corps réduit.

Le potentiel correspondant sur la courbe à la 1/2 du courant de diffusion est caractéristique du corps réduit dans certaines conditions particulières de préparation de l'électrolyte. Ces conditions sont en fait l'adjonction dans la solution d'un électrolyte (électrolyte support) de façon que les ions

n'arrivent à l'électrode que par diffusion ceci par élimination des migrations d'origine électrique.

Il est donc possible, à partir de l'examen d'un polarogramme de réaliser une analyse qualitative et quantitative.

La polarographie en continu telle que nous venons sommairement de la décrire présente un certain nombre d'inconvénients lorsque l'on veut faire des analyses plus fines :

- le potentiel de l'électrode de mercure varie en fonction de la nature de la solution de dépolarisation. On a donc ajouté une électrode de référence au calomel pour les travaux plus précis.

- pour éliminer toute trace d'oxygène dans la solution, on réalise un barbotage de gaz inerte pendant quelques minutes dans l'électrolyte avant de faire les mesures. On maintient également le gaz inerte au dessus de la solution pendant les mesures.

Ces problèmes ont été résolus par le remplacement de la tension continue croissante par des impulsions d'amplitude croissante superposées à une tension continue ou par la superposition d'impulsions de faible amplitude (quelques dizaines de mV) à une tension continue augmentant linéairement. On atteint ainsi des sensibilités de 10^{-7} à 10^{-8} Mole.

3.22. Mesure

a) appareil utilisé

L'appareil utilisé est un polarographe à impulsions de Princeton Applied Research, Modèle 174, travaillant en polarographie à trois électrodes :

- Electrode de travail : goutte de mercure
- Contre Electrode de platine
- Référence : calomel saturé.

Sensibilité variable de 1 µA à 5 µA pleine échelle.

Sept paires de témoins préparés par évaporation sous vide, à partir de pourcentages connus de nickel dans le creuset, ont été analysés.

Ces analyses ont été réalisées par le service d'Analyses de la Société Rhône-Progil.

b) préparation des solutions

Chaque échantillon est placé dans un petit bécher dans lequel on ajoute quatre gouttes d'acide nitrique concentré pureté "électronique" et un peu d'eau. L'ensemble est porté à ébullition jusqu'à l'attaque complète de la couche.

L'ensemble est transvasé dans un ballon de 25 cm^3 et le bécher rincé plusieurs fois à l'eau.

Un blanc est réalisé dans les mêmes conditions.

On prend 10 cm^3 du ballon précédent que l'on place dans un autre ballon de 25 cm^3 , on y ajoute cinq gouttes d'amoniaque concentré pureté "électronique" pour neutraliser l'acide puis on complète à 25 cm^3 avec un électrolyte constitué par NH_4Cl 0,5 M amené à pH 9 par NH_4OH.

On place ensuite 20 cm^3 de cette solution dans la cellule polarographique, on dégaze par l'azote pendant dix minutes puis on effectue le balayage polarographique à partir de - 0,2 V jusqu'à - 1,70 volts par rapport à la référence calomel saturé.

On travail en polarographie à impulsions avec une amplitude de 25 mV, une vitesse de balayage de 2 mV/sec et un temps de chute synchronisé de 1 seconde.

Dans les conditions de cette analyse le potentiel de réduction du cuivre se situe à - 0,42 V et celui du nickel à - 1 volt.

On mesure la hauteur du pic correspondant à chaque élément et on additionne successivement des quantités connues de cuivre puis de nickel à partir d'une solution étalon à 1 000 mg/l de chaque élément. On trace alors un nouveau polarogramme en mesurant les nouvelles hauteurs. Le rapport des hauteurs est proportionnel à la concentration.

3.23. Résultats (fig. I.7)

% de Ni dans le creuset	1er échantillon			2ème échantillon		
	masse de Cu en µg	masse de Ni en µg	% en poids de Ni	masse de Cu en µg	masse de Ni en µg	% en poids de Ni
19,91	270	69	20,35	264	63	19,27
30,02	211	98	31,71	213	101	32,16
39,97	198	127	39,08	207	136	39,65
50,22	169	179	51,44	161	176	52,23
60,04	135	208	60,64	131	202	60,66
70,15	106	242	69,54	105	236	69,21
79,63	82	287	77,78	73	289	79,83

3.3. Conclusion (figure I.7)

Les résultats des analyses par spectrometrie d'absorption atomique et par polarographie ont été regroupés sur la figure 7 donnant le pourcentage en poids de nickel dans les couches en fonction du pourcentage en poids de nickel dans le creuset pour une masse totale de cuivre et de nickel constante d'environ 0,082 g.

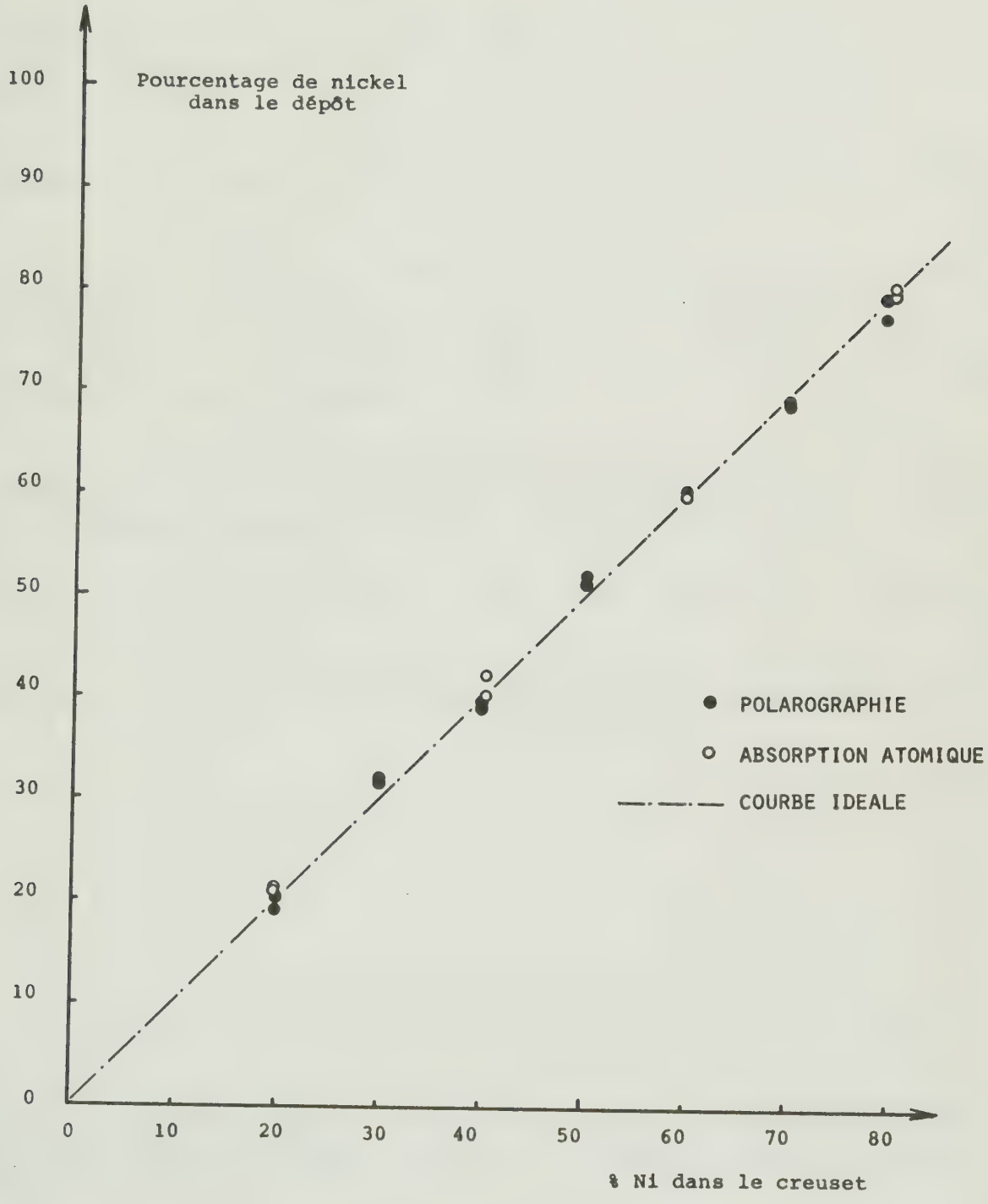

Pourcentage de nickel
dans le dépôt
100
90
80
70
60
50
40
30
20
10
0
0
10
20
30
40
50
60
70
80
% Ni dans le creuset
POLAROGRAPHIE
ABSORPTION ATOMIQUE
COURBE IDEALE

FIGURE I.7

On constate :

- une bonne concordance entre les résultats des deux méthodes d'analyses

- on peut considérer que tous les points se trouvent sur la droite joignant les points (0,0 - 100, 100 %), les écarts relatifs par rapport à cette droite étant en moyenne de 2,5 % et toujours inférieurs à 5 %, écart obtenu pour un seul point.

- on peut donc considérer que le pourcentage en nickel des couches préparées par ce procédé correspond bien au pourcentage existant dans le creuset.

Les écarts de pourcentage que l'on pouvait prévoir entre le creuset et le dépôt à partir des indications de l'appareil à quartz étaient beaucoup plus élevés que ceux que l'on obtient par l'analyse. Ceci doit être dû au fait que dans l'étude que l'on fait du fonctionnement de l'appareil à quartz, on ne peut expérimenter que sur un seul métal à la fois.

Dans l'évaluation du pourcentage de la couche à partir des résultats obtenus, nous avons supposé que l'on pouvait considérer que le cuivre et le nickel s'évaporaient séparemment pour deux raisons :

- à cause de la grande différence qui existe entre les taux d'évaporation de ces deux métaux,

- au cours de la mise en température du creuset, la température d'évaporation du cuivre pour un taux donné est atteinte bien avant celle du nickel.

4. MESURE DES COUCHES MINCES SOUS VIDE

Nous avons effectué sur les couches pendant leur préparation un certain nombre de mesures notamment des mesures de résistance et de coefficient de température de la résistivité.

Pour cela les dépôts doivent être isolés de la masse et les extrémités des couches doivent être reliées à l'extérieur aux électrodes de mesure fixées sur l'enceinte par un certain nombre d'éléments conducteurs qui ne doivent pas apporter de perturbation dans les mesures.

4.1. Contacts évaporés sur les supports (fig.I.8)

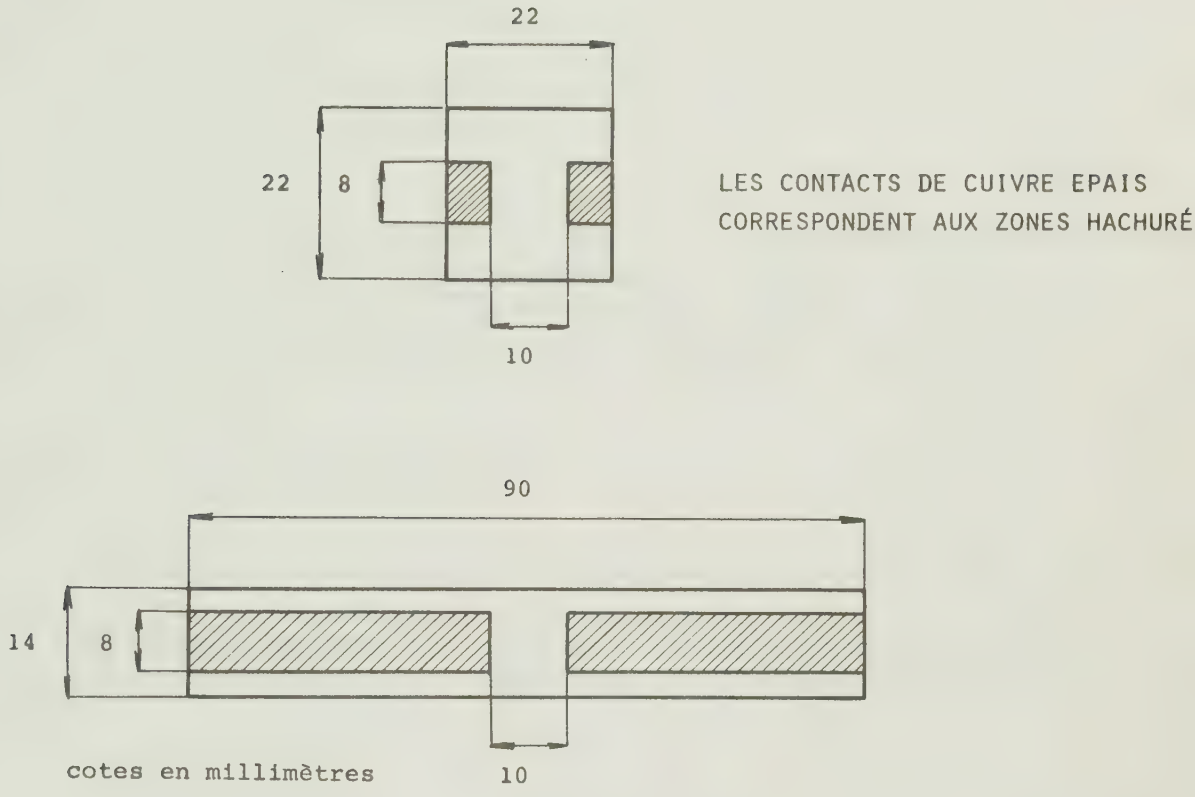


FIGURE I.8

4.11. Mesures de résistivité et de coefficient de température

Pour effectuer les mesures, les couches ont été évaporées sur des lames de vycor de 90 × 14 × 2 mm polies sur une face.

Avant l'évaporation de la couche on prépare sur le support deux contacts de cuivre épais de 40 × 8 mm séparés par un espace de 10 mm dans lequel sera évaporé le dépôt dont on veut mesurer les propriétés. La résistance totale des deux contacts est d'environ 0,25 ohms. Le coefficient de température de la résistance globale $R_C + R_L$ est de la forme :

$$\alpha_L + \frac{R_{oC}}{R_{oL}} \cdot \alpha_C$$

R_L : résistance de la couche

R_C : résistance des contacts

α_L : coefficient de température de la couche

α_C : coefficient de température des contacts de cuivre

Le terme supplémentaire est le plus gênant lorsque α_L est minimum c'est à dire lorsque R_{oL} vaut pour les dimensions et les couches les plus épaisses que nous ayons étudiées, 150 ohms environ ; en prenant $\alpha_C = 3.10^{-3}.° C^{-1}$

$$\frac{R_{oC}}{R_{oL}} \alpha_C. = 5.10^{-6}$$

Compte tenu de la précision que l'on peut espérer sur la connaissance du pourcentage, et de la précision des mesures de très faibles coefficients de température, on peut donc considérer que jusqu'à des coefficients de l'ordre de 2 à $3.10^{-5}° C^{-1}$, les contacts de mesures n'introduisent pas de perturbation.

4.12. Mesures d'extensométrie

Dans ce cas les supports sont des plaquettes de verre de 22 × 22 × 2 mm.

La couche a toujours une longueur de 1 cm. Les contacts de mesure (8 × 6 mm) sont également en cuivre de même épaisseur que précédemment soit 7 500 Å.

4.2. Liaison entre les couches et l'extérieur

La liaison entre le contact évaporé de cuivre sur les lames de vycor de 9 cm de long et les fils de cuivre conduisant au passage de mesure se fait par une pince du type "pince de Mohr" dont la partie mobile qui assure le contact avec la couche de cuivre est également en cuivre massif.

Lorsqu'elles sont serrées, ces pinces sont supportées uniquement par la lame de vycor ce qui leur permet de suivre toutes ses déformations (dilatations et retraits) lors des recuits.

Il n'y a ainsi aucun risque de frottement entre cette pince et la couche de cuivre ce qui assure un bon contact pendant un grand nombre de cycles de chauffage à des températures de l'ordre de 600°C.

Ce système a toujours parfaitement fonctionné.

Les pinces sont reliées au passage de mesure par des fils de cuivre de 0,5 mm de diamètre isolés par une gaine en fibre de verre qui résiste aux températures élevées.

Dans toute cette chaine de mesure, nous avons toujours essayé d'éviter le contact de métaux de nature différente afin de réduire pendant les recuits, l'apparition de f.e.m parasites.

Nous n'avons pas fait de mesures sous vide pendant la préparation des couches destinées à l'extensométrie. En effet, la prise de contacts par serrage sur ces supports très fragiles est pratiquement impossible.

4.3. Procédés de mesure des résistances

Pour les diverses mesures de la résistivité et de son coefficient de température, nous avons utilisé trois méthodes différentes.

4.31. Pont de Wheatstone

C'est la méthode la plus précise. Le pont utilisé est à quatre décades donnant une précision de $\pm 5.10^{-4}$.

Cet appareil est le plus précis que nous ayons utilisé pour des mesures de ce type et principalement pour la détermination du coefficient de température de la résistivité lorsqu'il est très faible.

Les f.e.m parasites qui apparaissent dans le circuit introduisent un décalage du zéro du galvanomètre lorsque la pile n'est pas connectée. Avant chaque mesure, on ramène donc le galvanomètre à zéro avant d'appliquer la tension de la pile.

On peut faire ensuite la mesure sans que cette tension introduise d'erreur.

4.32. Enregistrement

Pour les mesures sur des couches présentant au cours des recuits des variations importantes de résistance, nous avons utilisé une technique d'enregistrement.

La couche est alimentée à courant constant (0,5 mA) à l'aide d'une alimentation stabilisée (150 V) en série avec une résistance élevée (750 kΩ) de haute stabilité. La tension apparaissant aux bornes de la couche est enregistrée en fonction du temps. Les déviations de l'enregistreur sont étalonnées au préalable à l'aide de boîtes de résistances introduites à la place de la couche.

Comme d'autre part on connait la loi de variation de la température en fonction du temps il est possible de tracer les courbes R = f(T).

Ce procédé est utilisable lorsque la précision exigée n'est pas très grande par exemple lorsque l'on étudie l'évolution d'une couche au cours du premier recuit car souvent dans ces cas là, les variations de la résistance sont très importantes.

4.33. Enregistrement à partir d'un voltmètre-ohmètre numérique

Pour les mesures de très longue durée, la méthode précédente présente pour l'enregistreur un risque important en cas de rupture de la couche.

En effet, malgré la forte résistance de 700 kΩ introduite en série avec l'alimentation et la couche, l'enregistreur ayant une résistance d'entrée élevée (1 MΩ) la tension qui se retrouve alors à ses bornes est trop élevée pour la sensibilité utilisée.

L'ensemble réalisé assure à la fois une bonne précision, l'élimination possible des f.e.m parasites par une mesure de résistance de la couche dans les deux sens et enfin la mesure de la température, tous ces résultats étant obtenus sous forme numérique imprimée.

Les différents éléments à mesurer, couche et potentiomètre d'affichage de la température sont reliés à l'entrée de l'ohmètre numérique par des relais au mercure dont la résistance de contact reste inférieure à 20 mΩ $\pm$ 2mΩ pendant la vie du relais. Avec ces relais, la fermeture du contact s'effectue en outre sans rebondissement (Figure I.9)

Le cycle de mesure d'une résistance s'effectue en trois phases de la façon suivante : (figure I.10)

- Mise en court-circuit des bornes d'entrée de l'ohmètre numérique de façon à le placer sur la gamme de sensibilité la plus élevée. S'il y a dépassement lors de la mesure, le changement de gamme se fera automatiquement. Le court-circuit est assuré pendant 0,3 sec par un relai à lame souple actionné par un univibrateur qui délivre une impulsion de 0,3 sec.

- Le front AR de l'impulsion précédente commande le départ d'un second univibrateur délivrant une impulsion de 2 sec de durée. Pendant ce temps le court-circuit aux bornes de l'ohmètre étant supprimé celui-ci affiche la valeur de la résistance qui est a ses bornes. A la fin des deux secondes, l'univibrateur revient dans son état initial.

- Le front AR du créneau de 2 sec fournit une impulsion qui est envoyée à l'imprimante pour commander l'impression du résultat.

D'autre part, un système assure la commutation des résistances à mesurer aux bornes de l'ohmètre.

Ce sont les deux relais à contacts mouillés au mercure qui réalisent cette fonction. Ils sont actionnés chacun par une temporisation électronique constituée par l'association d'un oscillateur à transistor UJT, d'une bascule bistable et d'un circuit assurant la mise de la bascule dans un état donné au démarrage de la temporisation.

Au repos la couche est connectée à l'ohmètre numérique.

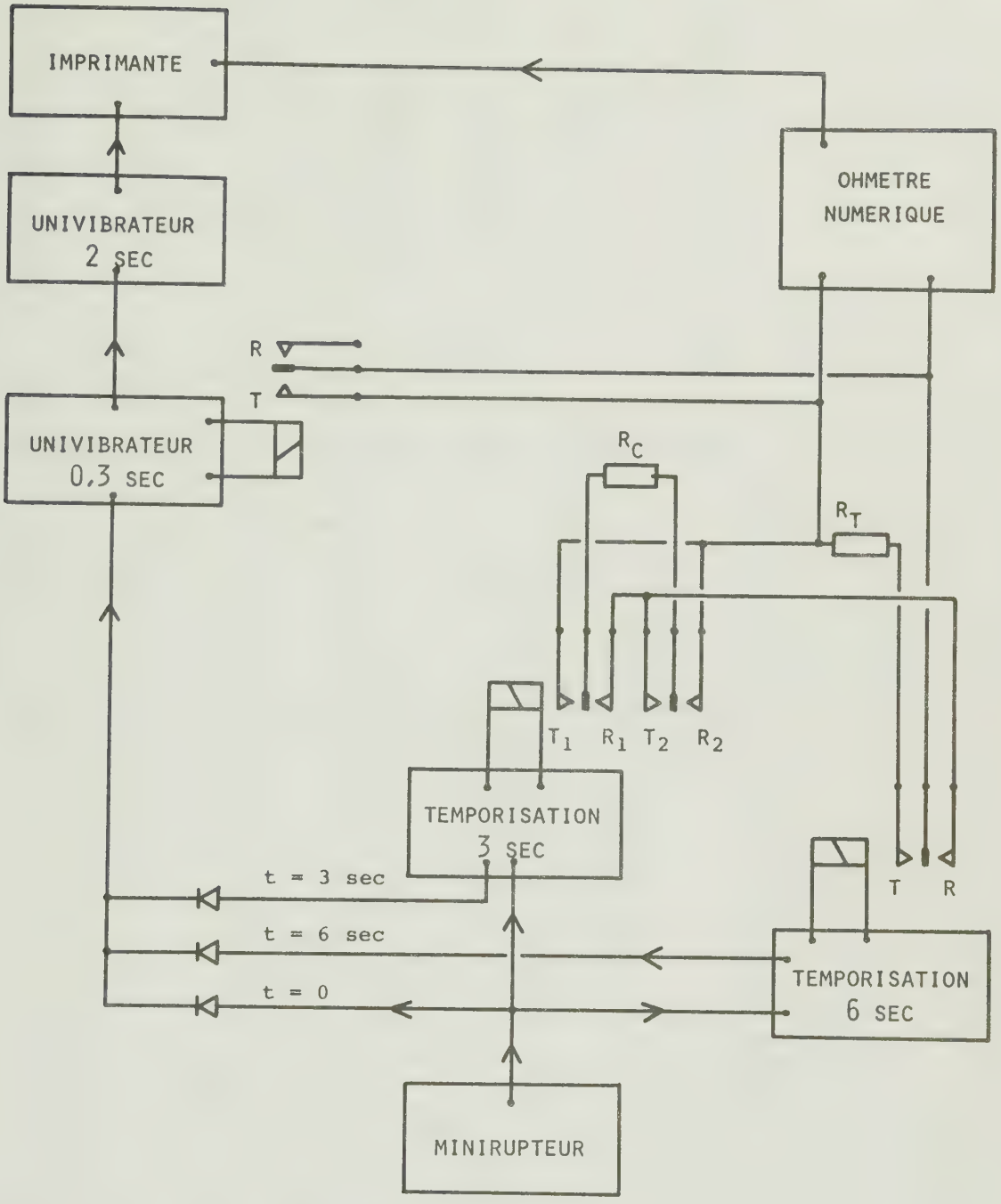
L'application du + 24 V d'alimentation du circuit par le minirupteur commandé par une came provoque la lecture et l'impression de la résistance de la couche.

Trois secondes après, le premier relai au mercure assure l'inversion des bornes de la couche et la bascule qui le commande déclenche en même temps le processus de mesure-impression.

Trois secondes après le second relai connecte à l'entrée de l'ohmètre un potentiomètre dix tours de recopie du potentiomètre d'asservissement du régulateur de température.

L'ensemble reste dans cet état jusqu'à la coupure du + 24 V 40 secondes plus tard par le minirupteur.

L'ensemble du cycle de trois mesures recommence après un tour de came, soit dix minutes.



T : *contact travail*

R : *contact repos*

R_C : *résistance de la couche*

R_T : *résistance du potentiomètre de recopie de la température*

FIGURE I.9

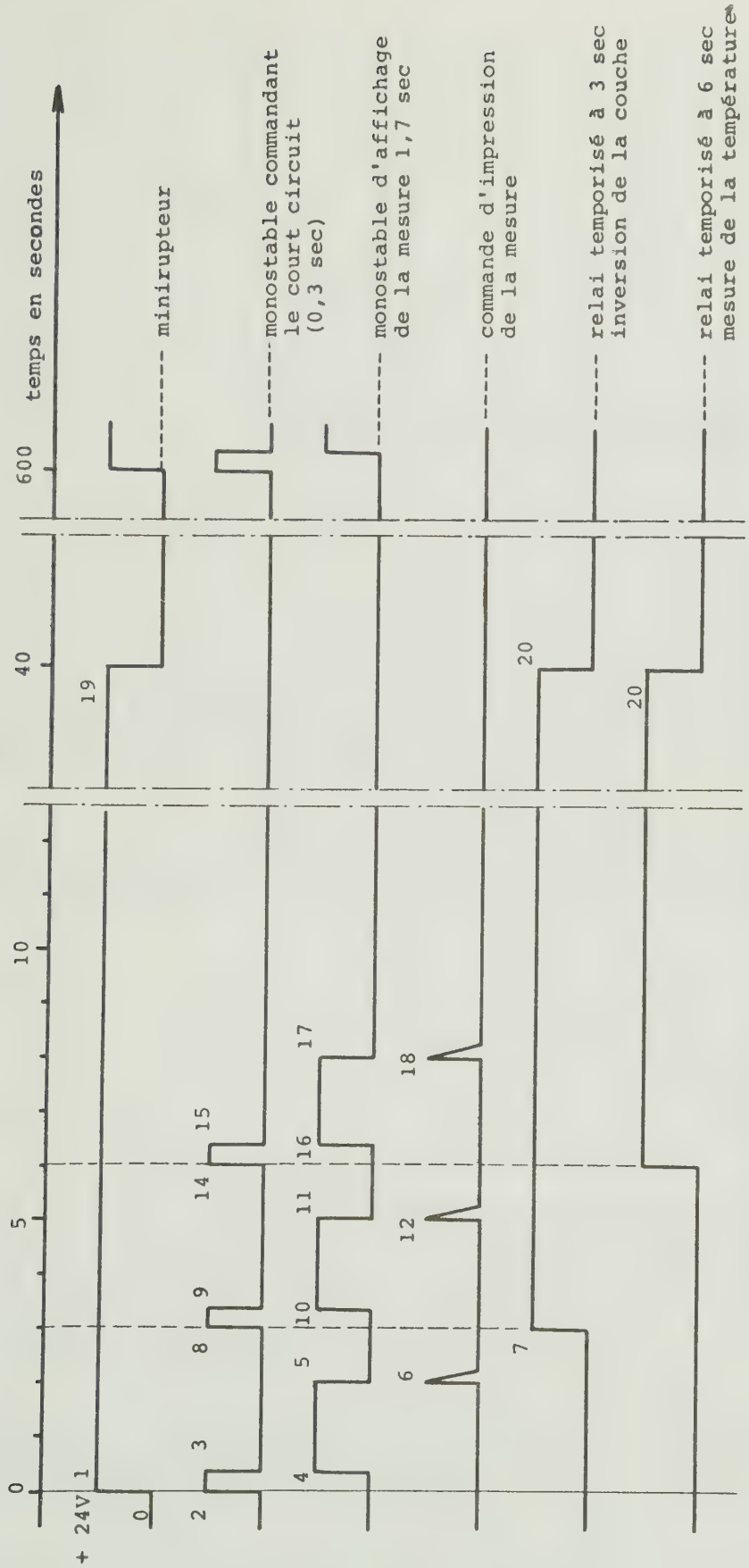

temps en secondes
0
5
10
40
600
+ 24V
0
minirupteur
monostable commandant
le court circuit
(0,3 sec)
monostable d'affichage
de la mesure 1,7 sec
commande d'impression
de la mesure
relai temporisé à 3 sec
inversion de la couche
relai temporisé à 6 sec
mesure de la température
les chiffres indiquent l'ordre des différentes phases

FIGURE I.10

CHAPITRE II

EXTENSOMETRIE - DISPOSITIFS DE MESURE

INTRODUCTION

La détermination des coefficients d'extensométrie des métaux nécessite la connaissance, d'une part des déformations appliquées et d'autre part, des variations de résistance correspondantes.

Dans ce chapitre, nous allons donc décrire le système de déformation des couches et son étalonnage ainsi que les procédés que nous avons utilisés pour mesurer leurs variations relatives de résistance.

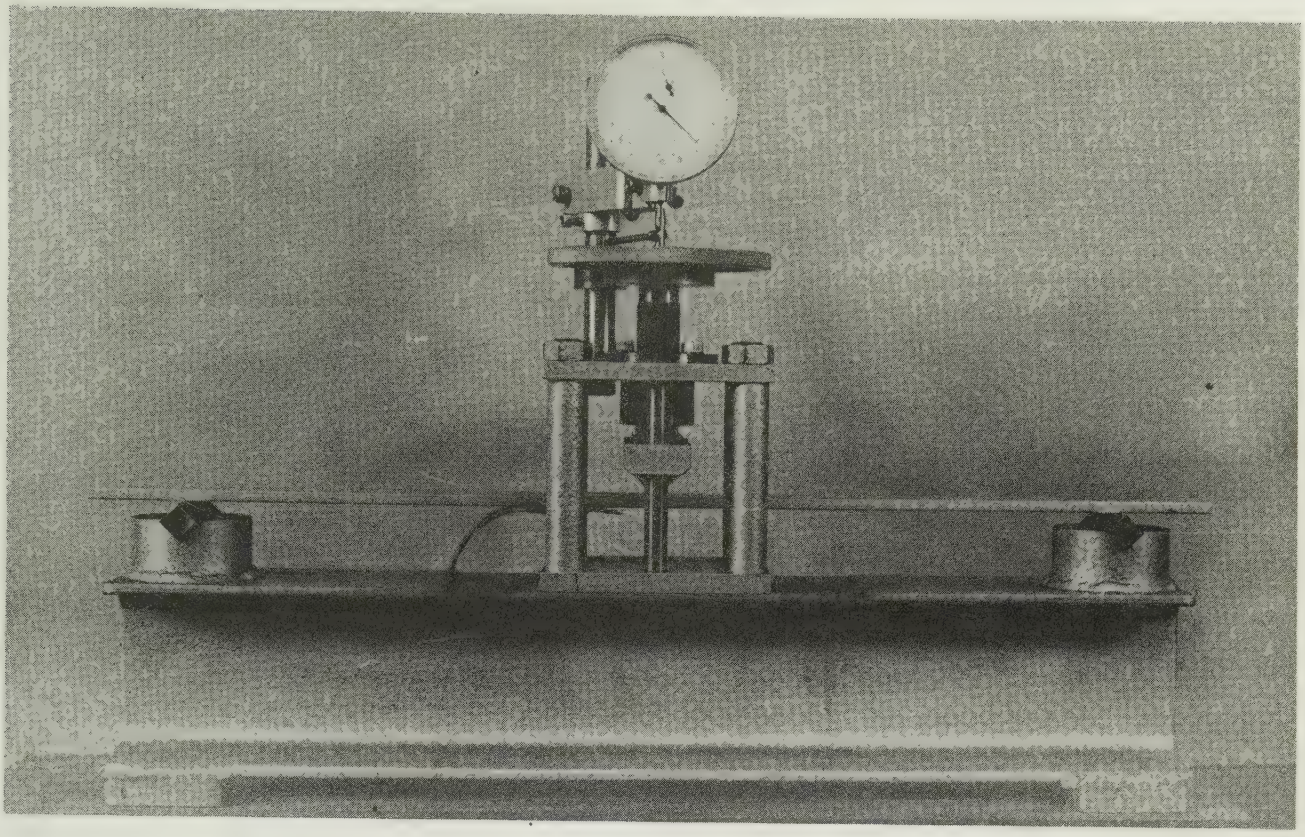
1. BANC D'EXTENSOMETRIE

1.1. Description

Nous avons choisi pour appliquer les déformations à nos couches, de coller leur support de verre (22 × 22 × 0,15 mm) sur des barres de duralumin de 600 × 40 × 6 mm fléchies entre deux couteaux distants de 500 mm. Un couteau central guidé en translation applique grâce à une vis une certaine flèche f au centre de la barre à égale distance des deux appuis.

Cette flèche est mesurée à quelques microns près à l'aide d'un comparateur par l'intermédiaire d'un poussoir passant dans l'axe de la vis, de son volant de manoeuvre et du couteau central.

Ce palpeur, qui est bloqué en rotation, s'appuie donc directement sur la barre et il est fortement appliqué sur celle-ci par un ressort placé à l'intérieur de la vis. Le système de mesure des flèches est donc complètement indépendant du système de flexion, ce qui élimine les effets parasites dus au jeu de la vis.



BANC D'EXTENSOMETRIE

1.2. Etalonnage du banc d'extensométrie (fig.II.1)

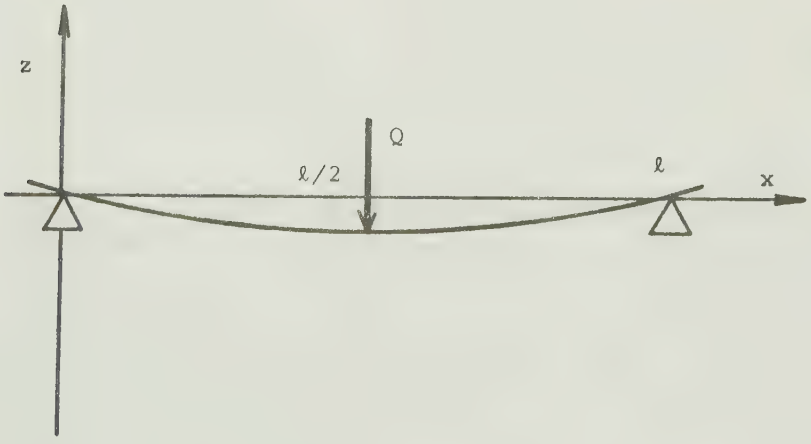


FIGURE II.1

L'étude de la flexion des poutres sur deux appuis et soumises à une charge ponctuelle Q en leur centre donne si on appelle z = f(x) l'équation de la fibre neutre sous la charge :

$$(z''_{\ell/2}) = \frac{Q\,\ell}{4EI}$$

E = Module d'élasticité

I = Moment d'intertie de la section de la barre par rapport à un axe perpendiculaire au plan

c'est à dire que le rayon de courbure au centre de la barre a pour valeur :

$$|R| = \left|\frac{1}{z''}\right| = \frac{4\,EI}{Q\ell}$$

Si on appelle f la flèche à égale distance des deux appuis :

$$f = \frac{Q\ell^3}{48EI}$$

D'autre part, si on admet que la flexion est circulaire au centre de la barre ce qui est légitime puisque les jauges ou les couches étudiées ont une longueur ne dépassant pas le 1/50 de la distance entre les appuis

$$\frac{\Delta\ell}{\ell} = \frac{e}{2R}$$

e : épaisseur de la barre

ce qui donne en utilisant les valeurs de la flèche et du rayon de courbure

$$\frac{\Delta\ell}{\ell} = \frac{6ef}{\ell^2}$$

e = 6 mm

ℓ = 500 mm

$$\frac{\Delta\ell}{\ell} = \frac{36f}{250000} = 1{,}44.10^{-4}.f_{mm}$$

Nous avons d'autre part mesuré les allongements relatifs à la face inférieure d'une barre en fonction de la flèche appliquée à l'aide d'une jauge à fil de coefficient de jauge k = 1,97 $\pm$ 1 %. Afin de nous placer dans les conditions les plus proches possibles des mesures sur les couches, nous avons d'abord collé sur la barre une plaquette de verre identique à celle que nous utilisons comme support pour nos couches, puis nous avons collé la jauge sur cette plaquette.

A la surface de la plaquette, l'allongement relatif obtenu est proportionnel à la flèche (0 < f < 3 mm)

$$\frac{\Delta\ell}{\ell} = 1{,}53.10^{-4} f_{mm} \qquad \text{(figure II.2)}$$

ce qui est assez différent de la valeur théorique que nous avions déterminée.

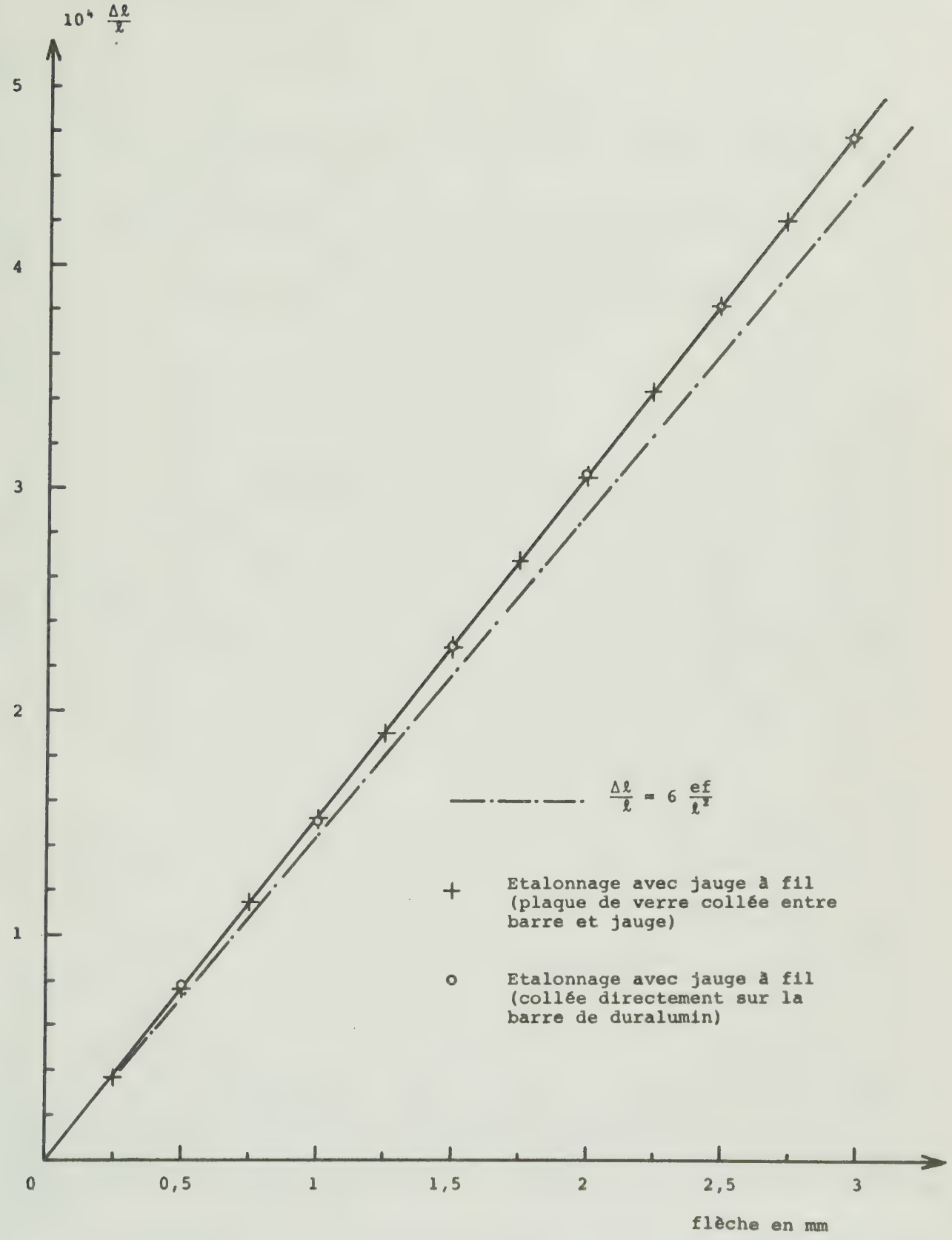


FIGURE II.2

ETALONNAGE DU BANC D'EXTENSOMETRIE

Afin de vérifier si l'interposition d'une plaque de verre de 0,15 mm d'épaisseur provoquait des différences d'allongement entre la surface de la barre et celle de la plaque de verre, nous avons repris l'étalonnage en collant cette fois ci une jauge à fil identique à la précédente, directement sur la barre de duralumin.

Les points obtenus dans ce cas se situent exactement sur la droite d'étalonnage précédente (figure II.2).

On peut donc admettre que la plaque de verre qui se trouve intercalée entre la couche et la barre est sans influence ; les variations de longueur de la face inférieure de la barre étant intégralement transmises à la couche.

Le coefficient de Poisson de la barre a été déterminé à l'aide d'une jauge à fil collée parallèlement à la largeur de la barre. On trouve $\eta = 0,29$.

2. PREPARATION DES COUCHES POUR LA MESURE

2.1. Collage

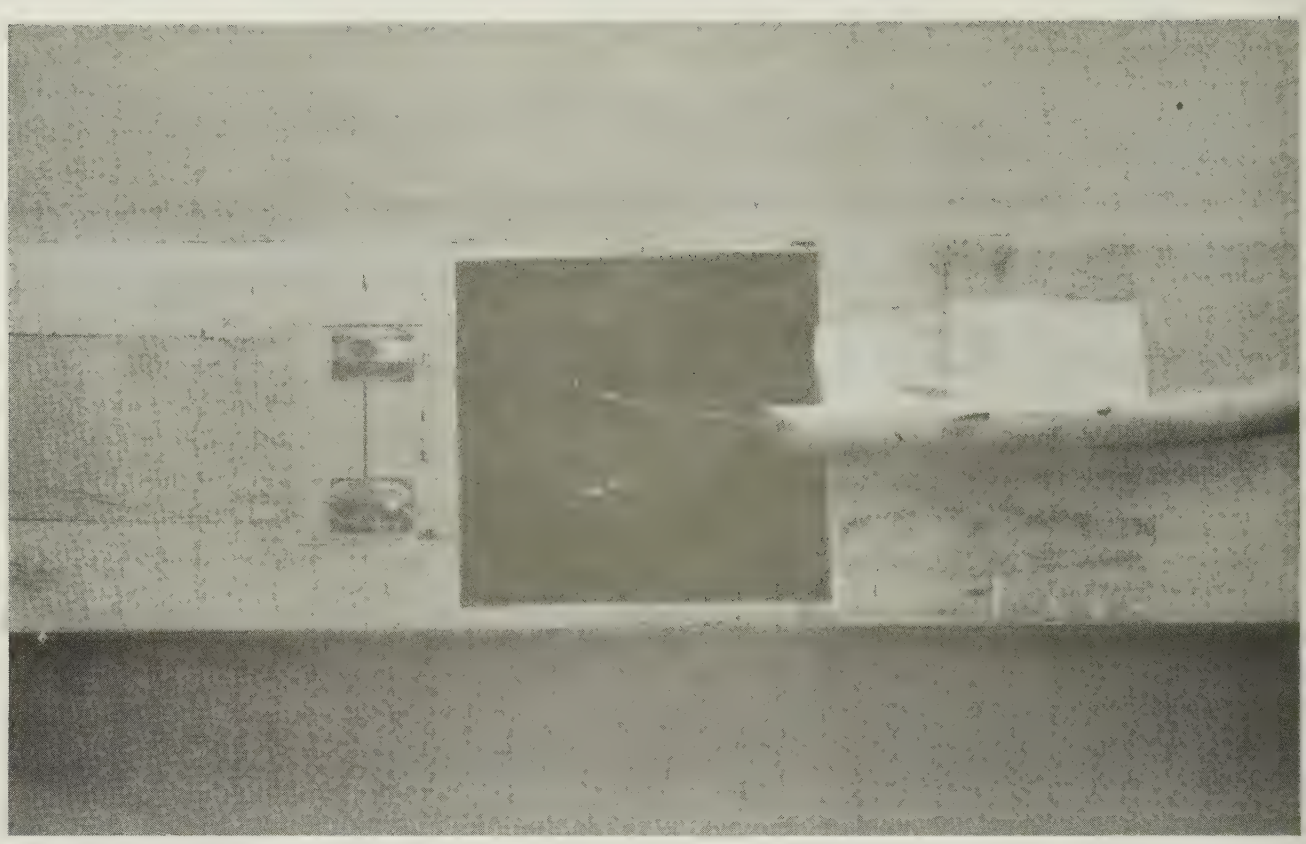
Dans toutes les mesures d'extensométrie, nous sommes amenés à utiliser la courbe d'étalonnage donnant les variations relatives de longueur ou de largeur des couches en fonction de la flèche appliquée aux barres. Ceci suppose donc que les collages sont parfaits et qu'il ne se produit pas de glissement dus aux efforts de cisaillement appliqués sur la colle lors de la contrainte.

Les problèmes de collage sont donc de la plus haute importance en extensométrie. D'autre part, les supports choisis habituellement pour les jauges sont des matériaux à faible module d'élasticité de façon à ce que les efforts à transmettre par la colle soient faibles.

Dans notre cas, au contraire, le support choisi étant le verre pour des raisons de tenue en température lors des recuits (600°C), les efforts de cisaillement à transmettre par la colle sont très importants.

Malgré toutes ces exigences, nous avons obtenu de très bons résultats avec un adhésif à prise instantanée de type cyanoacrylate. La prise se fait en quelques secondes à la température ambiante dès que la colle est mise en couche mince ; la dureté maximum n'est toutefois obtenue qu'après quelques heures. Ces collages ainsi réalisés sont pratiquement indestructibles et seule la fusion de la colle à chaud nous a permis de réutiliser les barres de duralumin pour d'autres mesures.

La qualité du collage dépend étroitement de celle de la préparation des éléments à assembler. Les plaquettes de verre ayant été recuites sous vide à 600°C, elle ne subissent aucun nettoyage supplémentaire à leur remise à l'air.



Les barres de duralumin sont poncées à l'eau avec un papier abrasif séchées, chauffées pour chasser toute trace d'humidité, dégraissées à l'alcool isopropylique, chauffées à nouveau. Le collage est effectué dès qu'elles sont revenues à la température ambiante.

Ce procédé de collage n'a jamais été mis en défaut.

2.2. Connexions entre la couche et les ponts de mesure

La liaison électrique entre la couche et les ponts de mesure doit être parfaitement stable puisque l'on doit déceler des variations relatives de résistance de couche s'échelonnant entre 10^{-4} et 10^{-6}.

Pour cela, nous réalisons la soudure d'un fil de cuivre de 0,1 mm de diamètre sur les contacts de cuivre épais évaporés au préalable sur la plaquette. Les soudures sont réalisées à l'étain plomb (60 % étain) à raison de deux points de soudure par contact. L'adhérence de la soudure sur le verre est toujours convenable car tous les essais de traction que nous avons effectués se sont soldés par une rupture du fil de cuivre et non par un décollage de la soudure.

L'ensemble est ensuite recouvert d'une laque conductrice à l'argent. Le câble de liaison au pont est alors soudé sur les deux fils de cuivre.

3. MESURE DES VARIATIONS RELATIVES DE RESISTANCE

Nous avons utilisé deux procédés de mesure des variations relatives de résistance. Pour les couches ayant une résistance inférieure à 1 000 ohms les mesures ont été faites avec un pont d'extensométrie alimenté en courant continu, au delà, ce pont perdant sa sensibilité avec l'accroissement de la résistance des couches, nous avons utilisé les variations de fréquence d'un oscillateur à pont de Wien, la couche étant insérée dans une des branches du pont.

3.1. Pont d'extensométrie

L'appareil utilisé est un pont AOIP, type B 21, alimenté en courant continu, branché en montage à deux jauges, une des jauges étant constituée par la couche, l'autre par une boîte de résistances permettant d'assurer un équilibrage sommaire du pont qui ne permet de rattraper que des décalages relatifs inférieurs à 3×10^{-2} entre les deux jauges.

Ce pont comporte quatre décades : 10^{-2}, 10^{-3}, 10^{-4}, 10^{-5}. La dernière étant divisée en 100 points, on peut théoriquement déceler des variations relatives de l'ordre de 10^{-7}.

Nos couches ayant souvent des coefficients de température élevés, nous sommes amenés à faire des mesures en présence de dérive et dans ce cas la méthode de zéro qui consiste à rééquilibrer le pont après chaque application de contrainte, ne donne pas de bons résultats.

Nous avons donc utilisé une méthode d'élongation avec enregistrement des écarts.

Pour cela, la tension de sortie du pont est amplifiée par un microvoltmètre continu à zéro central puis appliqué sur un enregistreur potentiométrique. Les déviations de l'enregistreur sont étalonnées avant chaque mesure en introduisant un décalage connu du pont, grâce à une de ses décades. Les flèches sont ensuite appliquées sur la barre et on enregistre les variations relatives de résistance correspondantes. Ceci permet donc au dépouillement des enregistrements d'éliminer la dérive en température.

3.2. Appareil d'extensométrie construit au laboratoire [8]

Le principe de la mesure est le suivant (figure II.3) : on transforme directement la variation de résistance en variation de fréquence par l'intermédiaire d'un oscillateur à pont de Wien.

La fréquence d'oscillation d'un tel montage est :

$$F = \frac{1}{2\pi\sqrt{RR'CC'}}$$

Si la résistance R varie de dR, on obtient une variation relative de fréquence

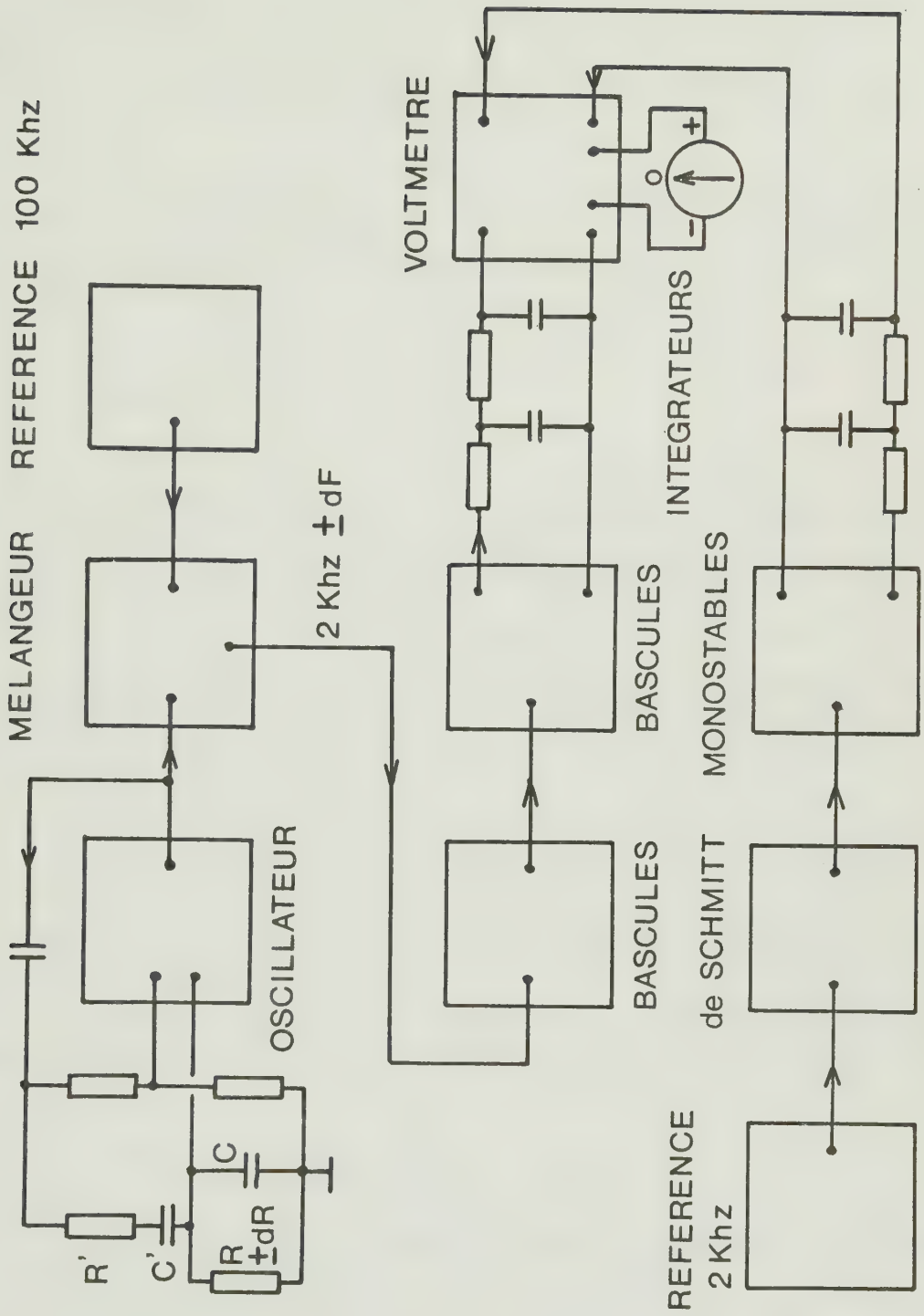
$$\frac{dF}{F} = -\frac{1}{2}\frac{dR}{R}$$

Si l'on s'arrange par variation des valeurs des éléments R'C'C, pour que la fréquence F soit la même pour toutes les valeurs de résistance R, la mesure de dR/R revient donc à une mesure de variation de fréquence

$$dF = -\frac{F}{2}\frac{dR}{R}$$

a) choix de fréquence d'oscillation

On voit que les variations dF de fréquence pour un dR/R donné sont proportionnelles à la fréquence d'oscillation. On aura donc intérêt à prendre F aussi élevée que possible. Il existe cependant une limitation due aux valeurs



SCHEMA DE PRINCIPE

FIGURE II.3

maximales des résistances de jauge que l'on veut introduire dans le montage ; en effet, pour ces valeurs, les capacités C et C' devront rester supérieures aux capacités parasites du montage (câbles de liaison, capacité d'entrée du montage).

L'amplificateur doit avoir un gain sans contre réaction important et un déphasage aussi faible que possible à la fréquence d'oscillation, ce qui introduit également une limitation à la valeur de cette fréquence.

En considérant ces différents éléments, la fréquence F a été fixée à 10^5 Hz.

Pour maintenir la fréquence de l'oscillateur à cette valeur lorsque l'on utilise des jauges de résistance R, on ajuste R' à la même valeur que celle de la jauge et on ramène la fréquence à la valeur choisie par variation des capacités C et C' (C = C').

b) Mesure de dF

La mesure de dR/R revient donc à la détermination de dF. Etant donné les faibles valeurs de dF/F que l'on veut pouvoir détecter (10^{-6}), il est pratiquement impossible de mesurer directement dF. Pour obtenir dF, on pourrait faire battre la tension de fréquence F $\pm$ dF, avec un signal de fréquence F. Ce procédé ne donne pas le signe de dF. On ne connaîtrait donc pas le signe de dR.

Certaines couches minces ayant un coefficient d'extensométrie négatif, la connaissance de ce signe est nécessaire. Pour éviter cet inconvénient, on fait battre les deux oscillateurs à une fréquence F' telle que F' reste toujours supérieure aux valeurs maximales de dF.

Avec un oscillateur à pont de Wien, une variation relative de résistance de $\pm\ 10^{-2}$ correspond à une variation de fréquence de $\pm$ 500 Hz. En prenant pour F' la valeur 2 000 Hz, on dispose d'une marge de sécurité importante et on élimine en même temps le risque que l'oscillateur RC se synchronise sur l'oscillateur à quartz dans une certaine plage de part et d'autre du battement nul.

On obtient donc, après filtrage à la sortie de l'étage mélangeur, une tension alternative de fréquence 2 000 Hz variant de $\pm$ dF lorsque R varie de $\mp$ dR.

c) Oscillateur à pont de Wien

Cet oscillateur est la partie principale du montage, de sa stabilité dépend en effet toute la précision de la mesure de dR/R.

Dans ce type d'oscillateur, l'instabilité en fréquence est en général due en plus grande part aux variations du déphasage propre de l'amplificateur. Une première condition pour obtenir une bonne stabilité est de rendre ce déphasage indépendant de la fréquence. D'autre part, si l'amplificateur introduit un déphasage, l'oscillation se produira à une fréquence telle que la somme des déphasages de l'amplificateur et du pont de Wien soit nulle. C'est à dire à une fréquence différente de celle donnée par

$$F = \frac{1}{2\pi\sqrt{RR'CC'}}$$

Dans le cas où l'on veut faire fonctionner l'oscillateur à une fréquence se situant vers la limite supérieure de la bande passante de l'amplificateur, le sens du déphasage est tel que l'oscillation se produit à une fréquence inférieure à la valeur calculée.

Dans ces conditions, la relation $\frac{dR}{R} = -\frac{1}{2}\frac{dF}{F}$ ne peut s'appliquer.

Or, c'est précisément la vérification de cette expression avec le plus de précision possible qui nous intéressait.

Nous avons donc été amenés à corriger la courbe de phase de l'amplificateur de façon à l'annuler dans une plage de fréquence aussi large que possible de part et d'autre de la fréquence d'oscillation choisie : 100 kHz dans notre cas.

Ces exigences nous ont amené à réaliser un amplificateur à deux étages T_1 T_2 à large bande suivis par un étage à charge cathodique. Dans cet amplificateur, les résistances de charge ont été réduites à une valeur minimum compatible avec la nécessité de conserver un gain important. Malgré cette précaution, le déphasage global en boucle ouverte de cet amplificateur est de 12° à 100 kHz.

Deux selfs en série avec les charges des tubes T_1 et T_2 permettent de ramener à 180° le déphasage de chaque étage, à 100 kHz (Figure II.4).

Dans le cas particulier qui nous occupe, on devait avoir la possibilité d'utiliser dans le pont des jauges de faible résistance de l'ordre de 300 Ω. Il faut donc utiliser dans le pont de Wien des capacités de forte valeur. Pour éviter de charger le dernier étage de l'amplificateur par une impédance faible, nous avons introduit dans la boucle de retour un étage à charge cathodique T_4 à faible résistance interne (Figure II.5).

L'amplitude est limitée à 14 V_{eff} par une thermistance placée dans une des branches du pont de Wien.

En utilisant dans le pont de Wien des éléments R et C de haute stabilité, les résultats obtenus après correction du déphasage sont les suivants pour une fréquence d'oscillation voisine de 100 kHz :

- une variation de 10 % de la tension continue d'alimentation provoque une variation de fréquence de 0,035 % ;

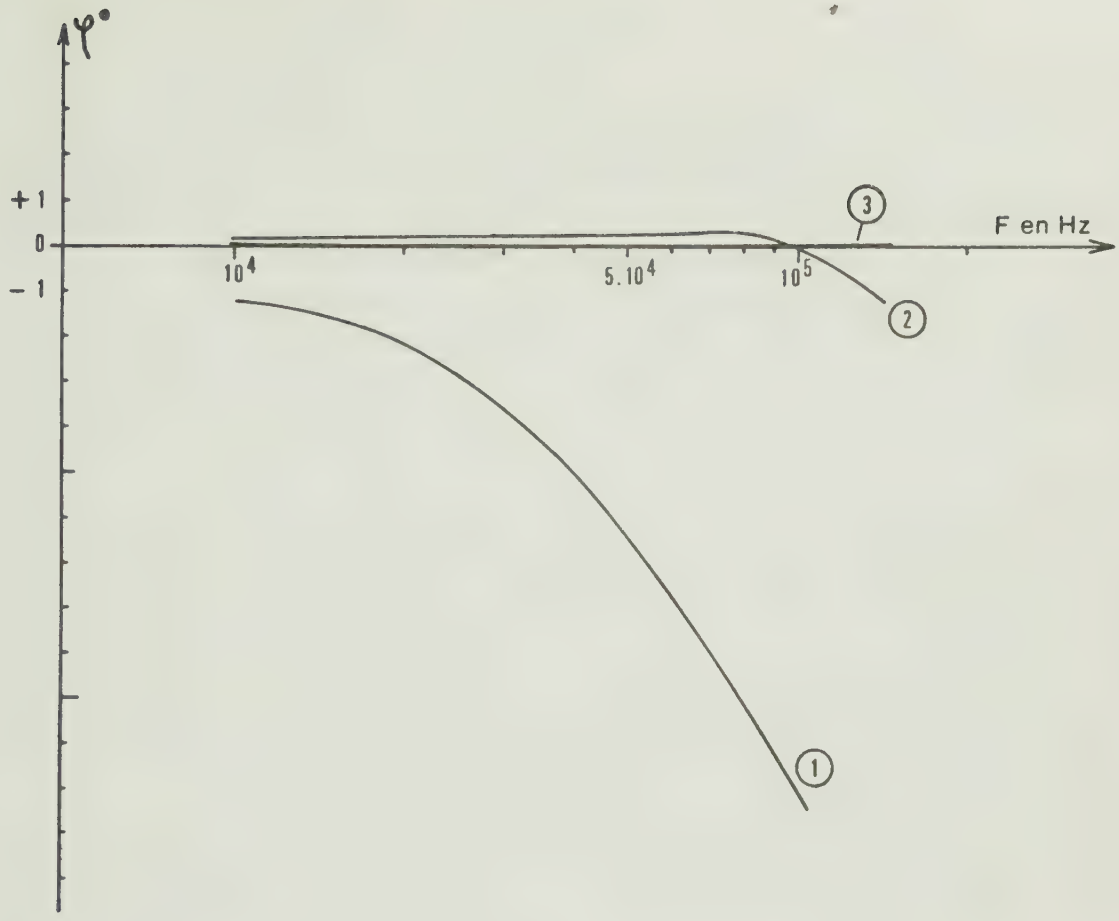
- une variation de 10 % de la tension alternative de chauffage des tubes provoque une variation de fréquence de 0,017 %.

En stabilisant les tensions d'alimentation continue et de chauffage de l'amplificateur, on obtient

- après une minute de préchauffage et jusqu'à la stabilisation de la fréquence une dérive totale inférieure à 10^{-4}

- après vingt minutes de fonctionnement, la dérive en fréquence est inférieure à 10^{-6}/minute ;

- la dérive calculée pendant la deuxième heure de fonctionnement est inférieure à 2×10^{-7}/minute.



Courbe 1 : Déphasage global de l'amplificateur en boucle ouverte

Courbe 2 : Déphasage global de l'amplificateur en boucle ouverte après correction

Courbe 3 : Déphasage de l'amplificateur corrigé avec contre-réaction correspondant à celle de la thermistance en fonctionnement.

FIGURE II.4

Nous avons vu qu'il fallait faire battre l'oscillateur à pont de Wien avec un autre oscillateur présentant avec lui un écart de fréquence de 2 kHz. Nous avons donc pris pour cela un oscillateur de référence à quartz fonctionnant à 100 kHz. Un étage mélangeur classique T_5 permet d'obtenir le battement à 2 000 Hz $\pm$ dF.

L'oscillateur à pont de Wien sera donc réglé à 98 ou 102 kHz pour faire le zéro de l'appareil.

On peut déterminer sur quel battement on se trouve lorsque l'on a fait le zéro. Il suffit de faire varier dans un sens connu un des éléments du pont de Wien, C, R' ou C'. Le sens de variation de la fréquence du battement permet de savoir si l'oscillateur fonctionne à 98 ou 102 kHz.

d) Fréquencemètre (figure II.5)

L'étage mélangeur fournit donc une tension alternative de fréquence 2 000 Hz $\pm$ dF. La partie fréquencemètre du montage doit donc nous donner dF avec son signe. Il faut également prévoir un changement de sensibilité simple pouvant être effectué en cours de mesure dans le cas où la variation de fréquence dF qui apparait est supérieure à la gamme initiale choisie.

Pour cela, nous avons réalisé un fréquencemètre entièrement symétrique à deux entrées. Sur une des entrées, on applique une tension de 2 000 Hz fournie par un oscillateur de référence. Sur l'autre, celle dont on veut mesurer l'écart de fréquence par rapport à 2 kHz.

Schéma :

Le signal alternatif est appliqué sur une bascule de Schmitt. Le signal rectangulaire à même fréquence, obtenu à la sortie est différencié et détecté. L'impulsion négative de 30 V crête à crête obtenue sert à déclencher une bascule monostable délivrant des impulsions calibrées de 90 V crête à crête et de 160 µs de largeur dont la fréquence est égale à celle du signal d'entrée. Ces impulsions sont ensuite intégrées par deux circuits RC. On obtient donc à la sortie une tension continue proportionnelle à la fréquence du signal d'entrée.

La tension continue qui apparait à la sortie de l'autre moitié du montage est identique à la première si on applique à l'entrée une tension alternative de même fréquence. S'il existe une différence de fréquence dF entre les signaux appliqués sur les entrées, il existe entre les deux tensions continues une différence dV proportionnelle à dF.

La partie centrale du fréquencemètre est un voltmètre continu permettant d'adapter les impédances des intégrateurs et du galvanomètre sur lequel on veut faire apparaitre le signal.

Les différentes gammes sont obtenues en commutant des résistances en série avec le galvanomètre.

Certains réglages sont nécessaires avant d'utiliser la partie fréquencemètre du montage. Un commutateur à 4 positions permet d'isoler les différentes parties du montage où un réglage s'impose :

1) en position (1) du commutateur : le voltmètre central est isolé, on fait le zéro avec le potentiomètre P_1

2) en position (2) du commutateur : le voltmètre central est relié aux bascules monostables. Il n'y a aucun signal alternatif sur les anodes des tubes T_{14}, T_{17}, le potentiomètre P_3 permet d'égaliser les tensions continues d'anode des tubes précédents

3) la tension de fréquence 2 000 Hz fournie par l'oscillateur de référence est appliquée simultanément sur les deux entrées. Le potentiomètre P_2 permet d'égaliser la surface des impulsions fournies par les bascules monostables en ramenant le galvanomètre central à zéro.

4) la position (4) sert à la mesure. Le 2 000 Hz de référence est appliqué sur une seule entrée.

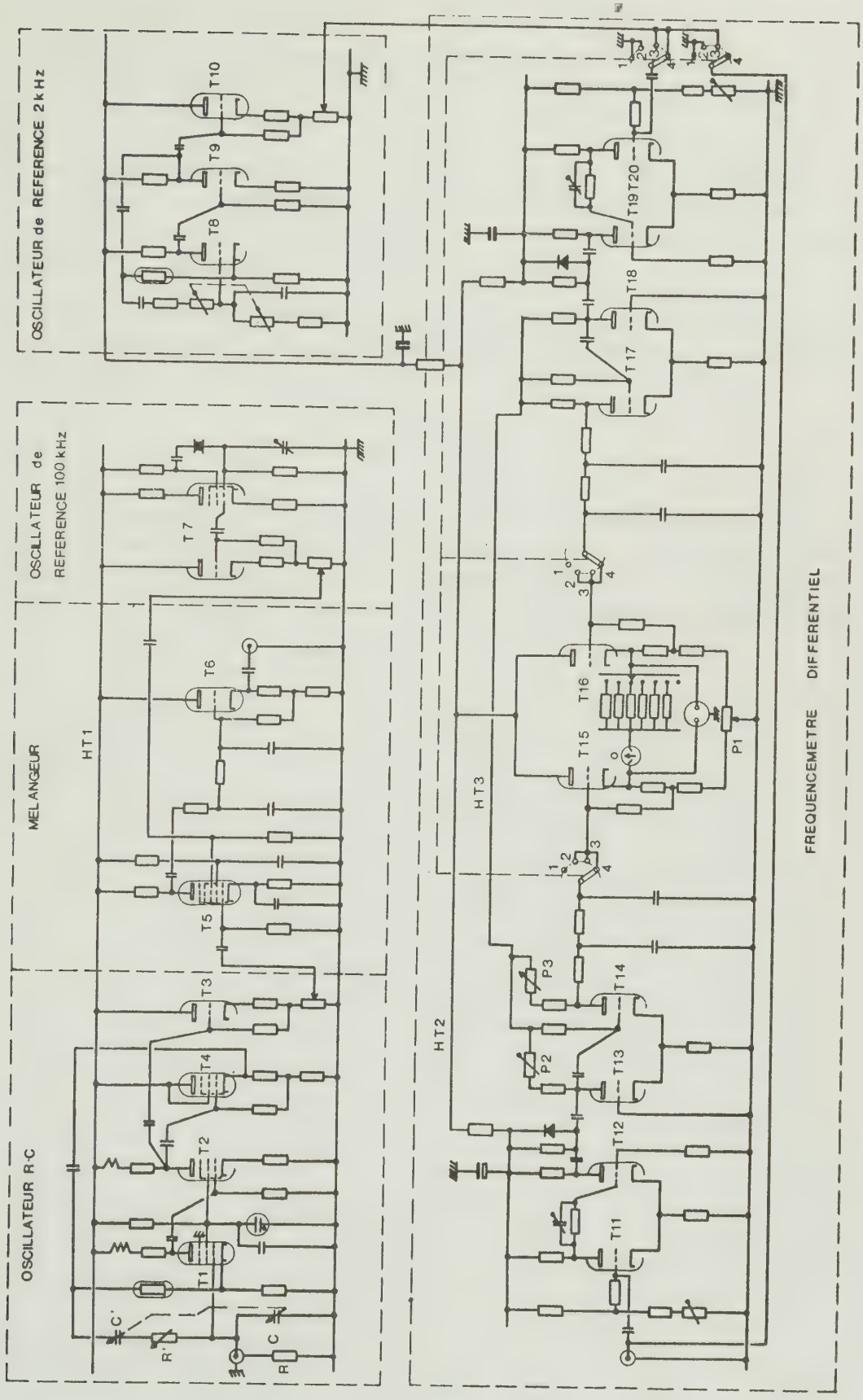

OSCILLATEUR de REFERENCE 2 kHz
T10
T9
T8
OSCILLATEUR de REFERENCE 100 kHz
T7
MELANGEUR
HT1
T6
T5
OSCILLATEUR R-C
T3
T4
T2
T1
C'
R'
C
R
HT2
HT3
T19 T20
T18
T17
T16
T15
T14
T13
T12
T11
P1
P2
P3
FREQUENCEMETRE DIFFERENTIEL

FIGURE II.5

Les résultats obtenus avec ce fréquencemètre sont les suivants :

- les défauts de linéarité apparaissent aux fréquences suivantes : 100 Hz et 3 400 Hz ; à ces fréquences, l'écart entre la fréquence lue et la fréquence appliquée est de l'ordre de 1 %.

- pour des variations relatives de résistance de $\pm 10^{-2}$, la fréquence à l'entrée de cette partie du montage variera entre 1 500 Hz et 2 500 Hz. La précision de la mesure dépendra donc en fait de la précision de l'étalonnage et des appareils de lecture utilisés (galvanomètre, enregistreur, etc.).

- en variations relatives de résistance, avec une même tension alternative de fréquence 2 000 Hz appliquée sur chaque entrée, le bruit de fond de cet appareil est inférieur à 3×10^{-6}.

Conclusion :

L'ensemble ainsi réalisé permet donc la détection de variations relatives de résistance de l'ordre de 5×10^{-6} entre 300 et 15 000 ohms. Les variations relatives de résistance qui apparaissent dans l'étude extensométrique des couches minces sont donc facilement mesurables par ce procédé avec une précision satisfaisante.

CHAPITRE III

PREPARATION ET CONDUCTIBILITE DES COUCHES MINCES D'ALLIAGE CUIVRE-NICKEL

Nous avons vu dans le premier chapitre que le dispositif d'évaporation que nous avons adopté provoquait une séparation des deux constituants de l'alliage fondus dans le même creuset.

La reconstitution de cet alliage dans le dépôt nécessite donc un recuit convenable afin d'assurer la diffusion mutuelle de ces deux métaux.

La bibliographie concernant ce genre d'études fournit surtout des résultats sur cet alliage à l'état massif. Parmi ces travaux, nous citons ceux qui nous paraissent les plus importants et sont susceptibles de nous fournir quelques indications sur l'interprétation des phénomènes de diffusion au cours du recuit.

Signalons enfin que si l'on a toujours considéré le système cuivre-nickel comme une solution solide parfaite en toutes proportions, il ne semble pas impossible d'après quelques travaux récents qu'il y ait des écarts à cette règle et qu'un puits de solubilité puisse exister dans une certaine gamme de températures et de pourcentages.

1. TRAVAUX ANTERIEURS SUR L'ALLIAGE Cu-Ni

BYRNE et CLARCKE [9] ont étudié le problème de la préparation de cet alliage par évaporation thermique sous vide.

L'évaporation simultanée des deux constituants a été réalisée à partir de deux filaments en forme de U ayant le même axe de symétrie mais placés dans deux

plans perpendiculaires. Un, était en fil de nickel de 0,6 mm de diamètre, l'autre, en fil de tungstène servait de support au cuivre. Les dépôts ont été recueillis sur une paroi cylindrique ayant même axe que les filaments.

Les auteurs ont d'abord réalisé un certain nombre d'expériences qualitatives par examen aux rayons X, de films réduits en poudre. Les films faiblement alliés donnaient des lignes de Debye-Scherrer élargies, donc une mauvaise résolution du doubet Kα du cuivre pour les angles de Bragg importants.

Un alliage déposé à 430°C et recuit à cette température pendant deux heures donnait des réflexions 331 et 420 diffuses. Les métaux purs déposés et traités dans les mêmes conditions, donnaient des profils aigus et une bonne résolution du doublet Kα.

Les films déposés à 500 et 520°C ont donné des résultats beaucoup plus voisins de ceux des métaux purs ; la résolution était plus ou moins grande suivant la température de recuit et la composition.

Les auteurs ont ensuite réalisé une étude plus poussée du degré d'alliage par diffractométrie de RX.

En isolant par une méthode due à JONES [10] l'élargissement des pics de diffraction dû à l'instrumentation et à la taille des cristallites et après résolution de la composante α_1 du doublet Kα, ils ont calculé le degré d'alliage

$$100 \left(1 - \frac{da}{\Delta a}\right)$$

où da est la variation des paramètres, et Δa, la différence des paramètres cristallins du cuivre et du nickel purs. Les résultats obtenus par cette méthode ne sont pas entièrement satisfaisants car les valeurs trouvées pour le cuivre pur et le nickel pur sont respectivement 99,1 et 93,4, alors que l'on devrait obtenir 100.

Les valeurs trouvées pour différentes compositions d'alliage sont cependant voisines des deux valeurs précédentes, ce qui permet aux auteurs de conclure à la bonne homogénéité de leurs dépôts après recuit à 520°C.

CAMPBELL et EMETT [11] ont également préparé des couches minces d'alliage pour étudier l'hydrogénation catalytique de l'éthylène. Les constituants étaient évaporés successivement sur les parois d'un ballon de pyrex maintenu à 0°C. La couche de nickel a été préparée par sublimation d'un fil et celle de cuivre à partir d'un filament de tungstène.

Les couches ont ensuite été recuites à 300 ou 500°C sous une pression de 5 cm d'hydrogène. La formation de l'alliage a ensuite été analysée par diffraction de R.X.

Les résultats obtenus diffèrent complètement de ceux de BYRNE et CLARKE. Ils n'ont en effet jamais observé 100 % d'alliage dans leurs dépôts

- Dans les couches contenant 40 et 36 % at de nickel, recuites à 300°C sous hydrogène, ils n'ont obtenu aucune trace d'alliage

- Pour 21 et 49 % at de nickel, recuites à 500°C, ils ont obtenu un alliage à 41 % de nickel, le reste étant constitué soit de cuivre, soit de nickel suivant la composition globale de l'alliage.

Ils expliquent ce résultat par les travaux de SACHTLER, DORGELO et JONGEPIER [12][13][14] concernant l'énergie libre de formation de l'alliage en fonction du pourcentage à 200°C.

Cette courbe d'énergie libre de formation recalculée pour 500°C présente comme à 200°C, une zone à courbure négative. C'est à dire que cette courbe a deux minimums, ce qui est caractéristique de l'existence de deux phases [15]. Les limites de solubilité sont indiquées par les points de contact de la tangente commune aux deux minimums de la courbe d'énergie libre en fonction du pourcentage x. (fig. III.1).

Ceci leur permet donc de conclure à l'existence d'une phase contenant 60 à 70 % de cuivre ce qui correspond à leurs résultats expérimentaux. L'autre phase, qui devrait d'après leurs courbes d'énergie libre être très riche en nickel (2 % de cuivre environ), n'a pas été mise en évidence.

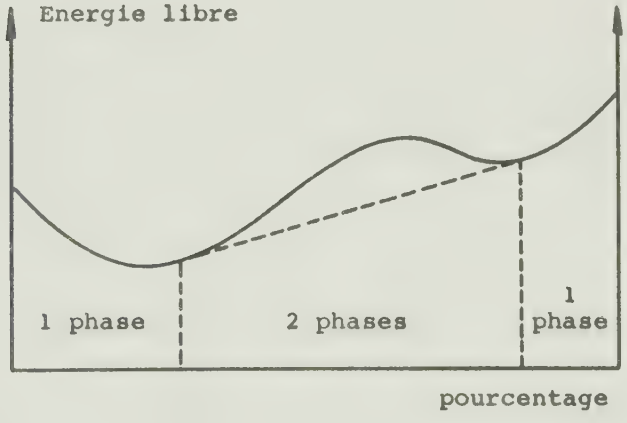


FIGURE III.1

SACHTLER, DORGELO et JONGEPIER [12][13][14] ont pris le problème de l'alliage cuivre-nickel de deux façons différentes :

1°) Ils ont d'abord abordé le problème de l'alliage de ces deux métaux d'un point de vue thermodynamique.

Pour cela, ils ont calculé l'énergie libre ΔG (x) de formation de l'alliage en fonction de la proportion atomique x de cuivre

$$\Delta G = \Delta H^{ex} - T \{ - R | x \log x + (1-x) \log (1-x) | + \Delta S^{ex} \}$$

où ΔH^{ex} et ΔS^{ex} sont les excès d'enthalpie et d'entropie de mélange par rapport aux ΔH_i et ΔS_i de la solution idéale. Ils supposent d'autre part que ΔH^{ex} et ΔS^{ex} sont indépendants de la température.

$$\Delta H_i = 0$$

$$\Delta S_i = - R | x \text{ Log } x + (1-x) \text{ Log } (1-x) |$$

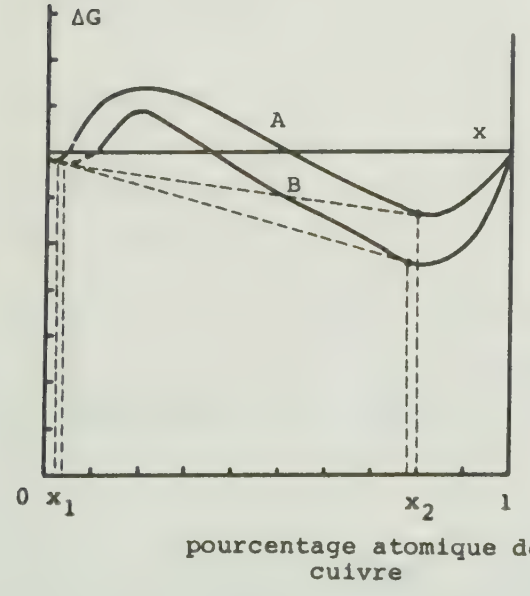
donc

$$\Delta H^{ex} = \Delta H_{réel}$$

$$\Delta S^{ex} = \Delta S_{réel} - \Delta S_i$$

Les valeurs des excès d'enthalpie et d'entropie de formation de l'alliage ont été tirées des résultats de RAPP et MAAK [16] et VECHER et GERASIMOV [17], résultats obtenus à partir de mesures d'activité déduites de la f.é.m apparaissant dans des cellules électrochimiques.

Les données de ces deux groupes d'auteurs sont voisines en ce qui concerne les excès d'enthalpie. Par contre, on observe une plus grande divergence sur les excès d'entropie. Mais comme ce terme influence assez peu aux basses températures dans l'expression de l'énergie libre, les résultats concernant les limites de solubilité sont voisins (fig. III.2)



A) d'après VECHER et GERASIMOV

B) d'après RAPP et MAAK

FIGURE III.2

2°) SACHTLER, DORGELO et JONGEPIER ont d'autre part étudié le travail de sortie de films de cuivre-nickel déposés successivement sous vide puis recuits à 200°C. Les phases apparaissant dans ces dépôts ont été étudiées par diffraction de RX.

Les films ont été réalisés de telle façon qu'il existe une variation régulière de concentration d'une extrémité à l'autre entre le nickel pur et le cuivre pur. Ce travail de sortie a ainsi pu être mesuré pour différentes concentrations dans des conditions identiques de pression et de traitement thermique. Leurs résultats peuvent se résumer ainsi :

- un recuit à 200°C de plusieurs heures est suffisant pour établir l'équilibre des phases

- après recuit, il existe une vaste gamme de composition dans laquelle le travail de sortie a une valeur constante d'environ 4,61 eV qui est inférieure à la fois aux travaux de sortie des couches de nickel pur (> 5,2 eV) et de cuivre pur (4,66 eV)

- pour les fortes concentrations en cuivre et en nickel, le travail de sortie prend des valeurs intermédiaires entre celui des couches de cuivre et de nickel pur.

Ils en concluent, que dans une grande gamme de pourcentages, la phase extérieure du film a une composition constante et ceci leur permet d'aboutir au modèle suivant

Soient x_1 et x_2 les proportions d'atomes de cuivre correspondant aux limites de solubilité déterminées sur la courbe d'énergie libre (Fig. III.1)

$$(x_1 \simeq 0{,}02, \quad x_2 \simeq 0{,}8)$$

Suivant la valeur de x par rapport à x_1 et x_2 les auteurs proposent quatre cas suivants

- $x_2 < x < 1$. On obtient un alliage homogène, riche en cuivre ayant en surface une concentration égale à la concentration globale

- $x_1 < x < x_2$. On obtient deux phases de composition x_1 et x_2. La phase riche en cuivre enveloppant complètement la phase riche en nickel. Les volumes relatifs des deux phases dépendent de la composition globale.

- x légèrement supérieur à x_1. Les deux phases subsistent mais le volume de x_1 est trop faible pour recouvrir entièrement x_2

- $0 < x < x_1$. Il ne subsiste qu'un alliage homogène riche en nickel de composition égale à celle de la couche.

Par une étude de la conductivité et de l'effet Hall d'alliages cuivre-nickel dont le pourcentage en atomes de nickel était inférieur à 45 %, KOSTER et SCHULE [18] sont arrivés à des conclusions voisines.

Les échantillons étudiés se présentaient sous forme de bandes de 0,1 mm d'épaisseur. Leur travail a porté sur deux points, mesure de la conductivité et de l'effet Hall :

- sous l'influence de trempes à diverses températures
- sous l'influence du laminage à froid.

1°) Trempe

Les échantillons chauffés d'abord à 900°C sont refroidis lentement jusqu'à la température de trempe choisie. Ils sont alors sortis du four et refroidis brusquement par trempage dans l'eau.

Les auteurs ont alors déterminé la conductivité, la densité effective des porteurs, la constante de Hall et la mobilité des porteurs.

Pour la conductivité et la densité des porteurs, ils ont obtenu en fonction de la température de trempe

- un premier palier compris entre 900 et 650°C
- entre 650° et 300°C, un accroissement de ces deux termes
- puis, entre 300°C et l'ambiante, un nouveau palier.

Les variations correspondantes de la constante de Hall et de la mobilité effective des porteurs se font en sens inverse avec des températures de transition identiques.

2°) Laminage à froid

Le laminage à froid provoque un accroissement de la résistivité sauf pour des pourcentages voisins de 45 % et une diminution de la constante de Hall. Au cours du traitement thermique consistant en un recuit à température croissante, ces deux quantités passent par un minimum à environ 450°C.

Les auteurs expliquent cette décroissance ainsi que les variations se produisant au cours des expériences de trempe comme l'apparition d'un ordre à courte distance négatif.

Un accroissement ultérieur de la température fait disparaître cet ordre, et la recristallisation conduit aux valeurs précédemment obtenues pour la solution solide parfaitement désordonnée.

MOZER, KEATING et MOSS [19] ont obtenu sur un alliage à 52,5 % de cuivre des résultats concernant son homogénéité. Cet alliage, enrichi en nickel 62, était destiné à des mesures de distribution de fréquence phonon.

Des spectres de diffraction de neutrons, destinés à contrôler l'homogénéité de l'échantillon, ont montré une oscillation importante dans le fond continu, ceci étant caractéristique d'une ségrégation, c'est à dire de la tendance d'un atome à s'entourer de voisins de la même espèce.

En utilisant une théorie reliant les paramètres d'ordre à courte distance et les énergies d'intéraction, entre premiers et seconds voisins, ils ont pu prévoir une température critique de séparation des phases comprise entre 233 et 263°C.

RYAN, PUGH et SMOLUCHOWSKY [20], par des mesures de susceptibilité magnétique sur des échantillons d'alliage cuivre-nickel de pourcentage compris entre 27 et 46,5 % at nickel, soumis à une irradiation aux neutrons, ont mis en évidence l'existence d'un paramagnétisme anormalement élevé.

Au dessous de 27 %, la susceptibilité magnétique est pratiquement indépendante de la température alors qu'aux alentours de 46,5 %, elle suit une loi en 1/T.

Cette gamme de pourcentage a donc été choisie en raison de la forte dépendance existant entre la susceptibilité et la composition, afin de permettre une détection plus aisée de fluctuations de distribution atomique.

Enfin, l'irradiation aux neutrons grâce à des échauffements locaux et à la création de lacunes et de défauts interstitiels en excès par rapport à leur valeur d'équilibre, permet dans certains cas en accélérant la diffusion, d'atteindre des distributions d'équilibre que l'on ne pourrait obtenir que lentement ou pas du tout.

Donc, l'irradiation des échantillons par un flux de $2{,}2.10^{19}$ neutrons/cm^2, provoque pour les échantillons de 46,5, 38,8 et 26,95 %, des accroissements relatifs de susceptibilité magnétique de 40 % et 30 % mesurés à 64°K, pour les deux premiers et de 10 % pour le dernier à 2,1°K.

Après irradiation, les alliages ont été soumis à des recuits isochrones à des températures croissantes.

Pour le premier échantillon (46,5 %), la susceptibilité magnétique mesurée à 65°K après chaque recuit à une température donnée est constante jusqu'à 300°C. Entre 300 et 350°C, elle chute brusquement et retrouve après le recuit à 350°C, sa valeur initiale avant irradiation.

Pour l'alliage à 38,8 %, dans les mêmes conditions de mesure, cette décroissance se situe entre 270 et 350°C.

Pour le troisième échantillon, dont la susceptibilité est mesurée à 2,1°K, cette plage est plus étalée et commence à 200°C pour se terminer également à 350°C.

Donc, pour les trois échantillons, un recuit à 350°C annule complètement l'effet de l'irradiation sur la susceptibilité.

Dans le cas de l'alliage non irradié, en supposant que chaque atome de nickel dissous contribue pour 0,6 magnéton de Bohr, le calcul de la constante de Curie

$$C = \frac{N\, p^2\, \mu_B^2}{3\, k}$$

où N est le nombre d'atomes par unité de masse de l'alliage et p, le nombre effectif de magnétons de Bohr, donne une valeur voisine de celle déterminée par la mesure.

Par contre, pour rendre compte des valeurs de C trouvées après irradiation, il faudrait attribuer à chaque atome de nickel 1,7 magnéton de Bohr, ce qui est fortement improbable.

En s'appuyant sur des travaux théoriques de NEEL [21], les auteurs attribuent cet accroissement du paramagnétisme à l'apparition d'un superparamagnétisme, c'est à dire à la formation d'amas ferromagnétiques dispersés dans une solution solide, ces amas étant caractérisés par un temps de relaxation court du changement d'orientation du spin résultant.

En considérant, d'une part dans une solution solide contenant 46,5 % de nickel, la probabilité d'apparition de ces inclusions en fonction de leur pourcentage, et d'autre part, la température de Curie de ces amas en fonction de leur taille, ils aboutissent à la conclusion que ces inclusions ferromagnétiques doivent contenir 65 à 75 % at de nickel et environ 50 atomes de nickel chacune, ce qui conduit à une valeur de C en bon accord avec les valeurs expérimentales trouvées.

Cependant ces résultats intéressants ne leur permettent pas de conclure si l'alliage après irradiation se trouve séparé en deux phases, l'une riche en cuivre, l'autre en nickel, ou si l'on obtient des inclusions riches en nickel à l'intérieur d'une solution solide.

Par des mesures de la capacité d'amortissement Q^{-1}, d'échantillons d'alliage Cu-Ni trempés, DEY [22][23][24] a mis en évidence une anomalie de la friction interne dans ces alliages.

Le facteur Q^{-1} est défini de la façon suivante

$$\frac{\Delta E}{E} = 2\,\pi . Q^{-1} \quad (25)$$

où ΔE est l'énergie dépensée au cours d'un cycle de contrainte alternative et E l'énergie à la contrainte maximale.

Les échantillons mis sous forme de fils de 1 mm de diamètre, de pourcentage 25, 50 et 75 % de nickel en poids, sont trempés à diverses températures puis montés dans un pendule de torsion. La détermination du terme Q^{-1} est alors faite en fonction de la température θ (vitesse de croissance : 4°C/mn).

La courbe $Q^{-1} = f(\theta)$ présente pour l'échantillon à 75 % de nickel deux pics importants. Celles correspondant aux deux autres pourcentages n'en présentent qu'un.

La température correspondant à ces pics (le premier pour l'échantillon à 75 %) décroît proportionnellement à la température de trempe.

Ce dernier effet est interprété par l'auteur comme l'apparition locale d'un ordre sous l'effet de la contrainte dans les zones à forte densité en lacunes. En se basant sur le fait que d'autres auteurs travaillant sur un alliage présentant un puits de solubilité, ont remarqué l'absence de tout pic d'amortissement lorsque la trempe était effectuée à une température se situant à l'intérieur de ce puits, DEY a déterminé les températures limites en fonction du pourcentage pour lesquelles le pic disparaissait.

Il a trouvé 480°C pour 50 % Ni, 240°C pour 25 % et 400°C pour 75 %, et donne d'autre part un maximum à 50 % de nickel et une extension plus grande du puits du côté riche en nickel.

2. MODE DE PREPARATION DES COUCHES ET FORMATION DE L'ALLIAGE

Nous avons vu au chapitre I que les constituants de l'alliage sont évaporés à partir d'un creuset unique : ceci afin d'éviter les effets d'ombre dûs aux bords des caches lorsque l'on évapore à partir de deux creusets distincts.

Le cuivre et le nickel sont donc placés dans un même creuset dans les proportions désirées pour la couche. L'analyse des dépôts ainsi réalisés montre que l'on obtient avec une précision satisfaisante le même pourcentage pour le dépôt que celui existant dans le creuset.

Aux températures voisines des températures de fusion du cuivre et du nickel, les pressions de vapeur de ces deux métaux sont environ dans un rapport 20. Il en résulte une évaporation rapide du cuivre lorsque l'on élève la température du creuset pour évaporer le nickel.

Après le dépôt, on obtient donc des couches présentant une concentration en nickel variable dans le sens de l'épaisseur. Il se dépose donc pratiquement du cuivre pur au début de l'évaporation et du nickel pur à la fin.

2.1. Estimation des temps et des températures de recuit nécessaires pour former l'alliage.

Avant d'examiner les résultats concernant l'influence des recuits sur la résistivité des couches, on peut essayer d'obtenir à partir des valeurs des coefficients de diffusion en volume, du cuivre dans le nickel et du nickel dans le cuivre, une estimation des temps et des températures de recuit

nécessaires pour obtenir des couches homogènes ; ceci en s'inspirant des études faites sur l'alliage massif.

En effet, la diffusion en volume sera toujours la phase finale de l'homogénéisation des couches ; celles-ci après évaporation sont toujours polycristallines. Les coefficients de diffusion le long des joints de grains étant toujours beaucoup plus grands que les coefficients de diffusion en volume, la pénétration le long de ces joints se produira à des températures plus basses. Les énergies d'activation de la diffusion en surface sont elles, en général, plus faibles que celle de la diffusion le long des grains.

Ceci explique sans doute la disparité des résultats expérimentaux concernant les valeurs des énergies d'activation de la diffusion dans le cas du système cuivre-nickel, d'autant plus que ces énergies dépendent également de la concentration [25]

PINES et SMUSHKOV [26], pour l'étude des coefficients de diffusion partiels D_{Cu} et D_{Ni} dans l'alliage cuivre-nickel, ont fait des mesures sur des échantillons massifs de cuivre et de nickel. Nous avons donc calculé, à partir des valeurs de leurs coefficients de diffusion à 100 % de cuivre et 100 % de nickel pour des températures de 700, 800, 900 et 1 000°C, celles qui correspondent à 200, 300, 400, 500 et 600°C. Ils donnent

A 100 % de nickel : $D_{Cu} = D_{moy}$

θ°C	D $cm^2 sec^{-1}$
700	$1,29.10^{-13}$
800	$1,70.10^{-12}$
900	$1,46.10^{-11}$
1000	$1,11.10^{-10}$

Energie d'activation à 100 % Ni

Q_{Cu} = 56,75 KCal/mole

A 100 % de cuivre

θ°C	D $cm^2 sec^{-1}$
700	$2,21.10^{-12}$
800	$3,16.10^{-11}$
900	$1,90.10^{-10}$
1000	$1,1 .10^{-9}$

Energie d'activation de la diffusion du nickel à 100 % cuivre

$$Q_{Ni} = 50,5 \text{ KCal/mole}$$

En considérant que l'énergie d'activation Q, est constante, c'est à dire qu'on envisage un mode de diffusion unique et en supposant d'autre part que D_o est constant, on peut déterminer approximativement les valeurs de D_{Cu} et D_{Ni} à des températures plus basses (T : température absolue °K)

$$D = D_o \, e^{-Q/RT}$$

Les valeurs de D_o ont été déterminées à partir de couples de valeurs D_1 et D_2 de D à des températures respectives T_1 et T_2

$$D_o^2 = D_1 \, D_2 \, e^{Q/R.\frac{T_1+T_2}{T_1T_2}}$$

On trouve à 100 % Cu

$$D_o = 0,55 \text{ cm}^2 \text{ sec}^{-1}$$

et à 100 % Ni

$$D_o = 0,59 \text{ cm}^2 \text{ sec}^{-1}$$

On obtient donc pour D_{Ni} à 100 % Cu, en prenant pour valeur de la distance moyenne de diffusion au bout du temps t

$\bar{x} = (2 \, Dt)^{1/2}$: $D_o = 0,55 \text{ cm}^2 \text{ sec}^{-1}$, $Q_{Ni} = 50,5$ Kcale/mole

θ°C	D_{Ni} (100 % Cu)	$\bar{x} = (2 \, Dt)^{1/2}$ Å (t = 2 h)
200	$2,49.10^{-24}$	
300	$2,96.10^{-}$	2,06
400	$2,16.10^{-}$	56
500	$2,81.10^{-}$	640
600	$1,24.10^{-}$	4280

$D_o = 0,59 \text{ cm}^2 \text{ sec}^{-1}$, $Q_{Cu} = 56,75$ KCal/mole

θ°C	D_{Cu} (100 % Ni)	$\bar{x} = (2 \, Dt)^{1/2}$ Å (t = 2 h)
200	$3,42.10^{-27}$	
300	$1,29.10^{-22}$	
400	$2,13.10^{-19}$	5,5
500	$5,19.10^{-17}$	86
600	$3,58.10^{-15}$	720

On constate donc que pour un temps de recuit et une température donnés, les distances moyennes de diffusion sont 8 à 10 fois plus grandes pour le nickel dans le cuivre pur que pour le cuivre dans le nickel pur.

Ces résultats correspondent bien à ceux de GRUBE et JEDELE, cités par COTTRELL [15]. Compte tenu des valeurs retenues pour les énergies d'activation dans l'estimation précédente, la diffusion envisagée est donc la diffusion en volume.

D'ailleurs TRONSDAL et SORUM [27], qui ont étudié le couple Cu-Ni par microradiographie, ont mis en évidence l'existence d'une importante diffusion du cuivre le long des joints de grains du nickel entre 700 et 1000°C. Leurs radiographies montrent une nette croissance de l'épaisseur des grains avec la température mais à 1000°C, on n'observe pas encore de diffusion en volume importante. La taille des grains dans leurs échantillons préparés par dépôt électrolytique se situe entre 30 et 50 microns.

Ils ont d'autre part mesuré le coefficient de diffusion à des températures comprises entre 700 et 1000°C et pour un pourcentage de cuivre de 60 %

θ°C	$D_{SMUSHKOV}$	$D'_{TRONSDAL}$
700	$2,24.10^{-13}$	$1,96.10^{-11}$
800	$3,35.10^{-12}$	$6,3\ .10^{-11}$
900	$2,82.10^{-11}$	$1,4\ .10^{-10}$
1000	$1,86.10^{-10}$	$3,3\ .10^{-10}$

A 700°C et pour C = 60 % de cuivre, leur valeur du coefficient de diffusion est 90 fois plus forte que celle de SMUSHKOV et PINES. L'énergie d'activation qu'ils en déduisent n'est que de 23,5 KCal/mole dans la même gamme de température.

En liaison avec les microradiographies qu'ils ont obtenues, on peut donc prendre cette valeur de 23,5 KCal/mole comme énergie d'activation de la diffusion du cuivre dans les joints de grains du nickel.

FISHER et RUDMAN [28], en comparant les temps nécessaires pour obtenir à différentes températures, des taux d'interdiffusion donnés, ont mis en évidence pour le système Cu-Ni, l'existence de deux valeurs de l'énergie d'activation, la première de 26 KCal/mole entre 750 et 950°C, et la seconde de 66 KCal/mole entre 950 et 1050°C, le tout pour un alliage contenant 41 % Cu et 59 % Ni.

En s'appuyant également sur des microphotographies de la surface d'un alliage ayant les proportions précédentes, ils aboutissent à la conclusion que la diffusion se fait en trois phases distinctes

1°) les grains de nickel sont d'abord enveloppés rapidement par le cuivre en raison de la diffusion très rapide du cuivre en surface

2°) à 750°C, le cuivre diffuse le long des joints de grains dans le nickel

3°) à 1050°C, on n'observe plus de joints de grains dans le nickel. Ceci pouvant avoir deux causes :

. il n'y a plus de diffusion du cuivre le long des joints de grains du nickel, ce qui ne permet plus de les délimiter

. la croissance des grains à cette température les fait disparaitre.

En conclusion, on peut donc retenir des publications précédentes que la diffusion du couple cuivre-nickel se fait en plusieurs phases

- une diffusion rapide du cuivre en surface puis dans les joints de grains du nickel, ce qui aboutit à la formation de noyaux de nickel pur enveloppés de cuivre ou d'un alliage riche en cuivre.

Ces résultats se recoupent avec ceux de SACHTLER[12][13][14] qui ayant recuit des couches minces de cuivre-nickel évaporées sous ultra-vide à 200°C, aboutit à la même conclusion.

Il faut cependant remarquer que ce type d'évolution intervient à des températures très différentes selon que les métaux sont à l'état massif ou en couches minces : il faut en effet dépasser 700°C dans le 1er cas alors que 200°C semblent être suffisants dans le second.

Ce premier type de diffusion semble également être confirmé par la valeur du coefficient de diffusion du cuivre dans les joints de grains du nickel donnée par LE CLAIRE [40] ($D = 9{,}26.10^{-5}$ cm^2 sec^{-1} à 1 000°C).

- une diffusion en volume devenant importante à partir de 1 000°C dans le cas de métaux massifs.

Là encore, on peut prévoir que dans le cas de couches minces, pour des temps de recuit comparables allant de une heure à quelques heures, les températures nécessaires pour assurer cette diffusion, seront beaucoup plus basses.

En effet sur les microradiographies publiées par certains auteurs, nous avons pu estimer à 40 ou 50 µ, la taille des grains dans leurs échantillons. Dans notre cas, des clichés réalisés au microscope électronique sur des dépôts de 1 200 Å de cuivre-nickel, montrent qu'ils sont constitués avant recuit de grains d'une dimension moyenne de 1 500 Å ; si bien que ce que les auteurs notent à certaines températures comme un épaississement du joint de grain, correspond en fait

à des distances de diffusion en volume qui sont déjà supérieures à la taille maximale des grains pouvant exister dans nos couches.

Le calcul fait à partir des coefficients de diffusion montre que dans le cas le plus défavorable (diffusion du cuivre à 100 % Ni), un recuit de deux heures à 600°C, donne une distance moyenne de diffusion de 720 Å. Si cette dernière phase a été précédée à basse température d'une diffusion le long des joints de grains, on peut raisonnablement penser que ces conditions de recuit seront suffisantes pour assurer des diffusions en volume sur des distances de 1 000 à 1 200 Å.

2.2. Conditions expérimentales du recuit

Les couches sont déposées à la température ambiante sur un support de vycor, placé à l'intérieur du four. Sur ce support, on a au préalable déposé deux électrodes de mesure en cuivre épais et destinées à faire des mesures de résistance de la couche pendant les diverses phases de sa formation.

Avant le dépôt de la couche, le support est dégazé à une température au moins égale à la température maximale atteinte au cours du recuit. L'évaporation n'est faite que lorsque le support est revenu à la température ambiante.

La bibliographie concernant la préparation de l'alliage Cu-Ni en couches minces est assez succinte. Cependant, BYRNE et CLARKE [9] donnent 520°C comme limite inférieure pour obtenir des couches homogènes bien qu'ils aient réalisé leurs dépôts par évaporation simultanée des deux constituants. BELSER [29] indique que la température doit être comprise entre 475 et 510°C pour assurer la diffusion de ces deux métaux.

Partant de couches hétérogènes, nous avons adopté une température maximale de recuit de 600°C. Dans notre cas, cette température semble être une limite supérieure car pendant les recuits la pression dans le groupe de pompage étant de 5.10^{-8} torr, on constate une légère réévaporation du cuivre, ceci est particulièrement visible sur le tube de céramique protégeant la sonde de platine.

2.21. Montée en température

Suivant le but recherché, les mises en température ou les refroidissements des couches ont été de plusieurs types

- Pour l'étude des différentes phases se produisant au cours de la première montée en température de couches hétérogènes de Cu-Ni, il est toujours souhaitable que l'évolution de la couche soit à chaque instant en équilibre avec la température, c'est à dire qu'à chaque valeur de la température la couche soit dans un état stable. En fait ceci est irréalisable pratiquement et nous avons adopté une montée

en température de l'ambiante à 600°C qui dure 16 heures, soit une vitesse moyenne d'évolution de ± 0,6°C/mn. Cette montée en température qui est la plus lente que notre dispositif permette d'obtenir a été utilisée pour les études concernant l'évolution de la résistivité des couches hétérogènes au cours du premier recuit.

- Pour les mesures effectuées au cours des refroidissements, telles que les variations en fonction de la température, de la résistivité des dépôts et de son coefficient de température, les couches étant stabilisées, une vitesse aussi lente que la précédente n'est plus justifiée. Dans ce cas là, nous avons adopté une vitesse moyenne de ± 2,4°C/mn.

- Enfin, pour les couches sur lesquelles il n'est pas possible de faire des mesures pendant le recuit tels que les dépôts destinés aux mesures d'extensométrie, et dont les autres propriétés ont déjà été étudiées, nous disposons d'une troisième vitesse permettant de monter à 600°C en une heure. Le refroidissement naturel étant plus lent que le refroidissement programmé sur cette vitesse, il est dans ce cas, impossible d'utiliser le régulateur.

3. RESULTATS

3.1. Evolution des couches au cours du recuit

Les montées en température correspondant à ces recuits ont été réalisées à une vitesse moyenne de 0,6°C/mn. Toutes les couches étudiées ont une épaisseur voisine de 1 200 Å et elles ont toutes été déposées sur support de vycor.

Les pourcentages s'échelonnent entre 0 et 100 % at. nickel.

3.11. Evolution des dépôts de métaux purs

Le recuit des couches de cuivre et de nickel pur provoque une baisse de résistivité des dépôts.

Ce phénomène assez peu visible sur la courbe d'évolution de la résistance en fonction de la température est peu marqué pour le cuivre.

On peut rendre ces évolutions plus visibles en éliminant de la courbe globale d'évolution l'accroissement de résistance d'origine thermique.

En admettant que les $\frac{d\rho}{dT}$ (T) sont pour une température T donnée, identiques pour le métal recuit et non recuit, on peut donc connaître pour chaque température les valeurs de $(\frac{dR}{dT})_T$ grâce à la courbe R = f(T) relevée au cours du refroidissement du dépôt.

Dans ces conditions, on peut reconstituer point par point la courbe R'(T) ne contenant plus les variations de résistivité d'origine thermique.

$$|R'_{n+1}|_{T_{n+1}} = R'_n + (R_{n+1} - R_n) - |\frac{dR}{dT}|_{T_{n+1}} (T_{n+1} - T_n)$$

Les variations qui nous intéressent ayant comme origine la valeur R_o à l'ambiante de la couche non recuite

$$R'_o = R_o$$

De façon à faire apparaître uniquement les variations de résistance ou de résistivité dues au recuit, nous avons construit les courbes

$$R' - R_o \text{ en fonction de } T$$

Pour le cuivre pur la courbe R = f(T) au refroidissement est une droite de pente

$$\frac{dR}{dT} = 0{,}018\ \Omega°C^{-1}$$

C'est cette valeur que nous avons retenue pour calculer

$$(R' - R_o)_T$$

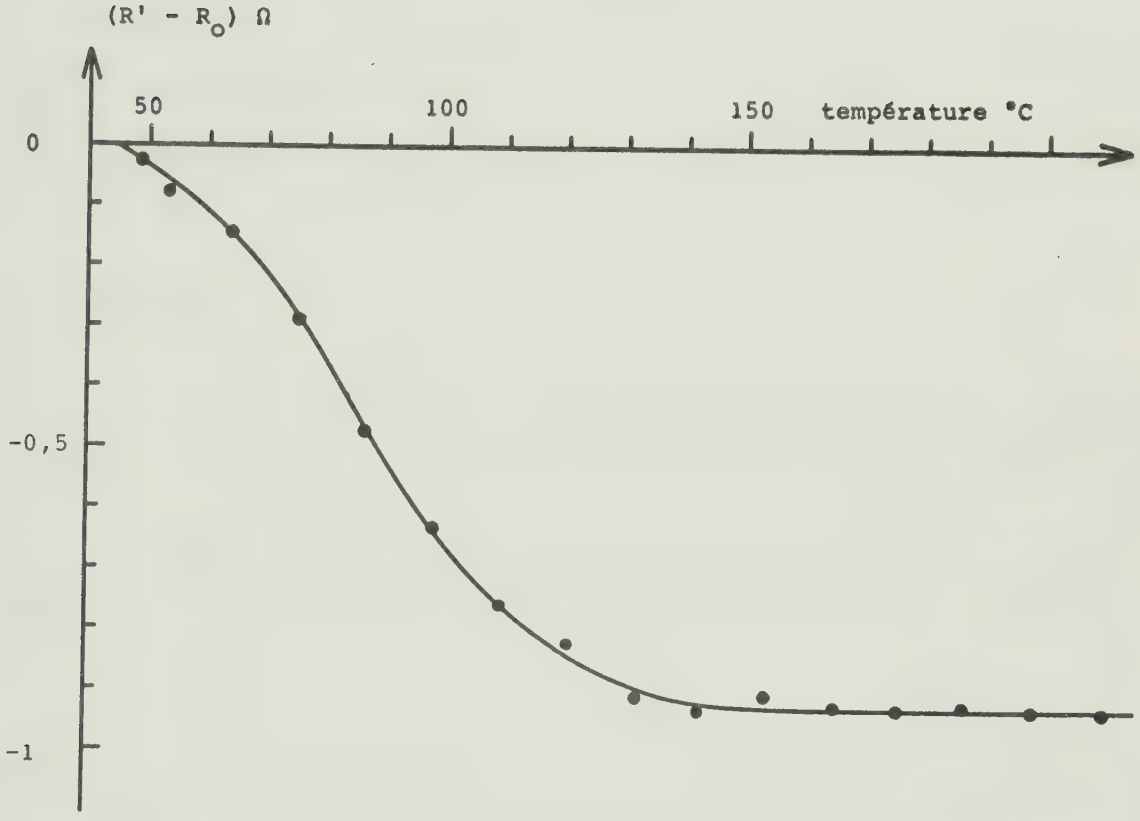
Dans ces conditions, on constate pour la couche de cuivre (Fig. III.3) une décroissance rapide de la résistance dès le début du recuit. L'évolution en fonction de la température est maximale vers 80°C et à 150°C, la résistance est complètement stabilisée, c'est à dire que $R' - R_o$ devient constant. Pour une couche de cuivre ayant une résistance initiale R_o = 7,5 Ω à 43°C, la variation totale calculée par ce procédé est de - 0,98 Ω. La variation mesurée avant et après recuit est de 0,85 Ω à 27°C.

L'excès de résistivité que l'on constate en général sur les métaux en couches minces par rapport à ces mêmes métaux à l'état massif est dû pour la plus grande part aux fortes concentrations en lacunes qui existent dans les films.

Ces concentrations en lacunes existant dans les films après leur préparation sont en général très supérieures aux concentrations d'équilibre correspondant à la température ambiante.

Les dislocations et les défauts d'empilement que l'on y rencontre également en très grand nombre ont une contribution négligeable dans l'écart de résistivité.

Une autre source d'accroissement de la résistivité des dépôts en couches minces est due à la diffusion des électrons sur les joints de grains lorsque



COUCHE DE CUIVRE PUR (1 200 Å)

FIGURE III.3

la taille des grains est inférieure au libre parcours moyen des électrons. Lorsque le libre parcours moyen est peu modifié par la température et lorsqu'il est très supérieur aux dimensions des grains, ce phénomène reste indépendant de la température. Par contre, lorsqu'il existe moins de différence entre la taille des grains et le libre parcours moyen, le recuit provoquant un accroissement de la taille des grains, ce phénomène de diffusion sur les joints de grains peut se trouver diminué.

SHAH et NAIK [30], qui ont étudié l'évolution au cours du recuit de couches minces de Cu et Au ont obtenu des résultats ayant pour le cuivre la même allure que les nôtres, avec cependant, une stabilisation de la résistivité des dépôts à une température plus basse que celle que nous avons constatée. Suivant l'épaisseur, les températures maximales de stabilisation se situent pour eux entre 50 et 70°C alors que les couches de cuivre que nous avons préparées ne sont stabilisées qu'au delà de 150°C.

Théorie de VAND[31]

A partir de l'évolution irréversible de la résistance des couches de cuivre et de nickel qui se produit lors du 1er recuit suivant leur dépôt, nous avons déterminé l'énergie de migration des défauts en utilisant la méthode de VAND [31].

VAND part de l'hypothèse que la règle de Mathiessen est vérifiée, c'est à dire que la résistance des métaux étudiés se compose de la somme des deux termes

$$R = R_T + R'$$

R_T étant dû à la diffusion des électrons par les oscillations thermiques du réseau, dépend de la température T et R', provenant de la diffusion par les impuretés et défauts du réseau.

Le comportement de R' en fonction de la température dépend de l'histoire du métal. Aux températures inférieures à la température maximale à laquelle il a déjà été porté,

$$\frac{dR'}{dT} = 0$$

c'est donc dans cette gamme de température que l'on peut mesurer

$$\frac{dR_T}{dT}$$

Par contre lorsqu'on dépasse cette température

$$\frac{dR}{dT} = \frac{dR_T}{dT} + \frac{dR'}{dT}$$

Si on admet que $\frac{dR_T}{dT}$ n'est pas modifié par l'élimination des défauts, la mesure de cette quantité au cours du refroidissement permet d'isoler le terme R'(T) ou $\frac{dR'}{dT}$ c'est ce que nous avons fait pour les couches de cuivre pur et de nickel.

En se basant sur le fait que les variations du terme R' se font à des températures relativement basses, et dans des temps courts, on peut admettre que ce terme est dû en grande partie à des défauts de FRENKEL. La disparition de ce type de défaut ne nécessite que des diffusions à courte distance alors que l'élimination de lacunes ou d'interstitiels exige des diffusions à longue distance jusqu'à la surface ou un puits.

Si on appelle E le seuil d'énergie nécessaire pour amorcer la disparition d'un défaut, N(E, t) le nombre de défauts par unité de volume à l'instant t caractérisés par une valeur commune du seuil d'énergie E, le nombre de défaut s'éliminant dans l'intervalle de temps dt est

$$dN\ (E, t) = - c\ N(E, t) \exp\ (- \frac{E}{kT})\ dt$$

ou $c = 4\ f\ n$ f : fréquence maximale de Debye

n : nombre d'atomes du défaut pouvant amorcer l'élimination de ce défaut

Soit r(E) la contribution à la résistance d'une concentration moyenne de un défaut par unité de volume et N(E) la concentration de ces défauts, leur contribution à la résistance totale est

$$r\ (E)\ N\ (E)$$

Si les différents défauts présents ont une énergie d'élimination différente

$$R' = \int_{-\infty}^{+\infty} r\ (E)\ N(E, t)\ dE$$

Si la température croît proportionnellement au temps t, T = at

$$\frac{dN}{dt} = - c\ N \exp \frac{-E}{kat}$$

Supposons d'abord qu'il n'existe qu'une valeur E > 0 commune à tous les défauts

$$\text{à } t = 0, \frac{dN}{dt} = 0$$

Ceci correspond au cas où la température est trop basse pour faire disparaître les défauts et la fonction N ne commence qu'à la valeur $N = N_o$.

Aux températures très élevées

$$t \to \infty, \frac{dN}{dt} = - c\ N$$

A ces températures N = 0 car tous les défauts sont disparus et

$$\frac{dN}{dt} = 0$$

L'équation précédente peut s'écrire

$$\frac{dN}{N} = - c \exp \left(\frac{-E}{kat}\right) dt$$

$$\int_{N_o}^{N} \frac{dN}{N} = - c \int_{o}^{t} \exp \left(\frac{-E}{kat}\right) dt$$

en posant

$$\frac{kat}{E} = x$$

$$\text{Log} \left(\frac{N}{N_o}\right) = - \frac{cE}{ka} \int_{o}^{x} \exp \left(\frac{-1}{x}\right) dx = - y\, H(x)$$

$$y = \frac{cE}{ka}$$

$$N(t) = N_o \exp \left|- y\, H(x)\right|$$

ce qui représente les variations du nombre de défauts donc également celles de R'

$$H(x) = \int_{o}^{x} \exp \left(\frac{-1}{x}\right) dx \qquad x = \frac{kat}{E} = \frac{kT}{E}$$

intégrale qui vaut sensiblement

$$x^2 \exp \left(\frac{-1}{x}\right)$$

pour les faibles valeurs de x

$$\text{Log } N = \text{Log } N_o - y.\ x^2 \exp \left(\frac{-1}{x}\right)$$

cette fonction possède un point d'inflexion défini par

$$\frac{E}{ckat^2} = \exp \left(- \frac{E}{kat}\right)$$

En posant

$$\frac{E}{kat} = u \qquad ctu = \frac{cE}{ka} = y$$

$$\frac{u}{ct} = \exp - u$$

$$u + \log u = \log ct$$

La fonction précédente possède au point d'inflexion correspondant au temps t_i une dérivée première très élevée si bien qu'on peut la remplacer par une ligne brisée

$$N = N_o \qquad \text{pour } t < t_i$$

une ligne verticale pour $t = t_i$

$$N = 0 \quad \text{pour} \quad t > t_i$$

Dans ces conditions, l'expression

$$R' = \int_{-\infty}^{+\infty} r(E)\, N(E)\, dE$$

peut se mettre sous la forme simplifiée suivante

$$R'(t) = \int_{E_o(t)}^{+\infty} r(E)\, N_o(E)\, dE$$

$$R'(t) = \int_{E_o(t)}^{\infty} F_o(E)\, dE$$

Ceci suppose donc qu'il existe à chaque instant t, une valeur $E_o(t)$ d'élimination des défauts, que tous les défauts d'énergie d'élimination $< E_o(t)$ sont disparus et qu'il ne reste que ceux correspondant à une énergie $> E_o$. Lorsque t augmente, la limite d'intégration augmente et R_i diminue

$$\frac{dR'}{dt} = - F_o(E_o) \frac{dE_o}{dt}$$

A partir de la condition au point d'inflexion on obtient

$$\frac{dE_o}{dt} = ka \frac{u\,(u+2)}{u+1} = ka\, U$$

$$F_o(E) = - \frac{dR'}{dt} \cdot \frac{1}{kaU}$$

$$F_o(E) = - \frac{dR'}{dT} \cdot \frac{1}{kU}$$

La valeur correspondante de E est

$$E = u\, k\, T$$

Partant des courbes donnant $R' - R_o$ en fonction de T pour les couches de cuivre et de nickel pur, nous avons déterminé les fonctions $F_o(E)$ pour ces deux métaux en prenant

1°) Pour le cuivre

$$f = 700.10^{10} \text{sec}^{-1} \quad \left(f = \frac{k\theta_D}{h}\right)$$

$$n = 10$$

$$c = 4\, f\, n = 2{,}8.10^{14}$$

$$a = 8{,}96.10^{-3} \text{deg.sec}^{-1}$$

2°) Pour le nickel

$$f = 780.10^{10}\ sec^{-1}$$

$$c = 3,12.10^{14}$$

$$a_{moy} = 9,535.10^{-3} deg\ sec^{-1}$$

Résultats

La courbe $F_o(E)$ pour une couche de cuivre pur (Fig.III.4) de 1 200 Å déposée sur vycor présente un maximum pour une énergie de 1,23 eV.

Cette valeur de l'énergie de migration des défauts est légèrement plus élevée que celle déterminée par SHAH et NAIK [30] qui ont trouvé une valeur de 1 eV pour le cuivre pur.

Par des recuits isochrones et isothermes sur des échantillons de nickel écrouis ou trempés après chauffage à 1 000°C, SCHUMACHER, SCHULE et SEEGER [32], ont déterminé l'énergie de migration des lacunes dans ce métal.

Le recuit isochrone de nickel écroui fait apparaître une diminution en deux phases de la résistivité de l'échantillon, les vitesses maximales d'évolution se situant vers 60-70°C pour la première et 240°C pour la seconde. Les énergies de migration des lacunes correspondant à ces deux phases sont de 1,1 eV et 1,6 eV. Par contre, les recuits isochrones d'échantillons trempés à 1 000°C ne font apparaître qu'une seule valeur d'énergie de migration : 1,5 eV. La vitesse d'évolution maximale se situe vers 270°C.

L'évolution de la résistivité de nos couches de nickel est analogue à celle des échantillons écrouis. L'élimination du terme R' dû aux défauts se fait également en deux phases (Fig. III.5).

La méthode de VAND appliquée à ces couches fait apparaître pour la fonction caractéristique $F_o(E)$, deux pics correspondant à des énergies de migration des défauts de 1,72 eV et 2,16 eV (Fig.III.6).

3.12. Evolution des dépôts de cuivre-nickel au cours du recuit

Pour ces dépôts, les conditions de préparation de recuit et de mesure sont identiques à celles que nous avons déjà décrites pour les couches de métaux purs.

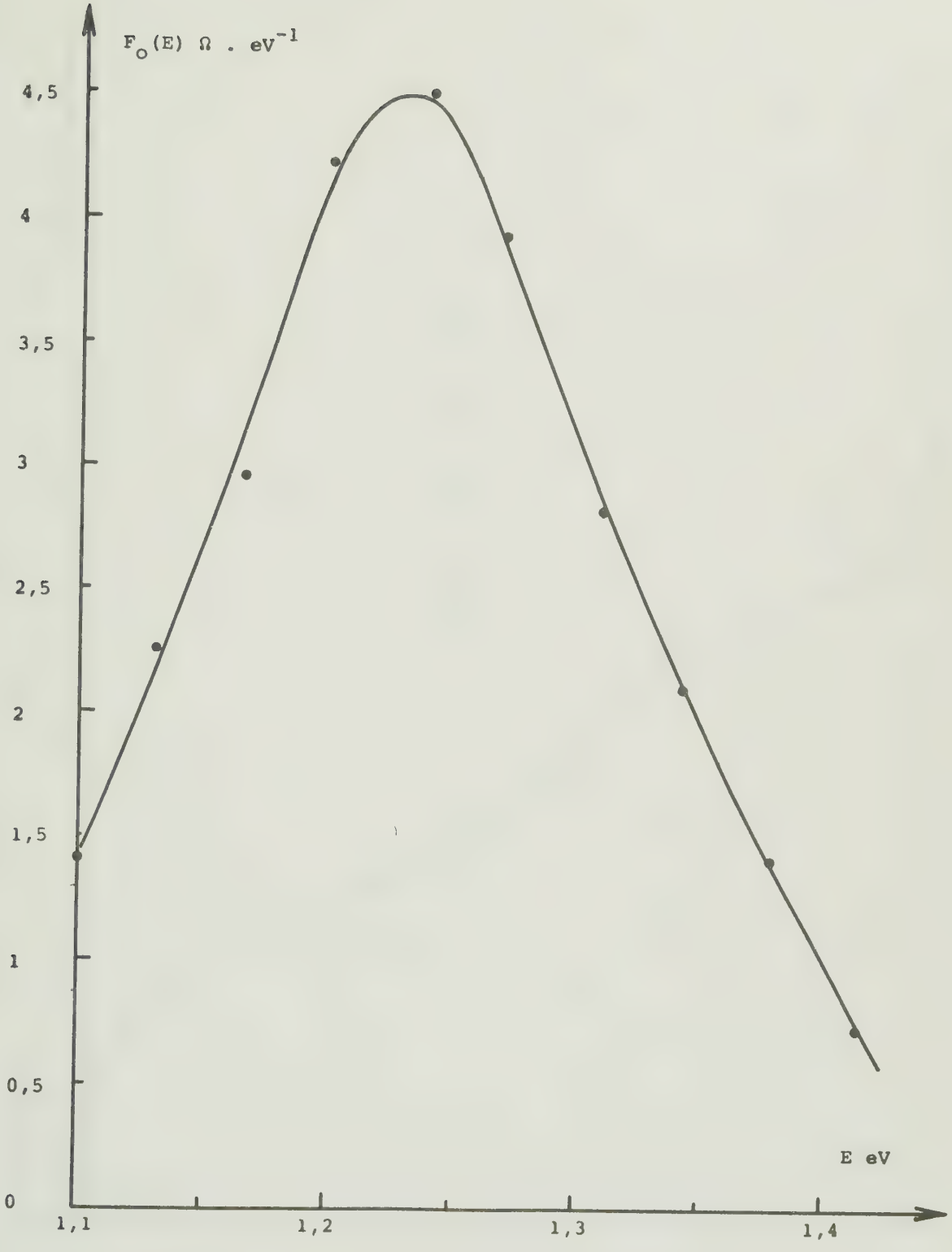


FIGURE III.4

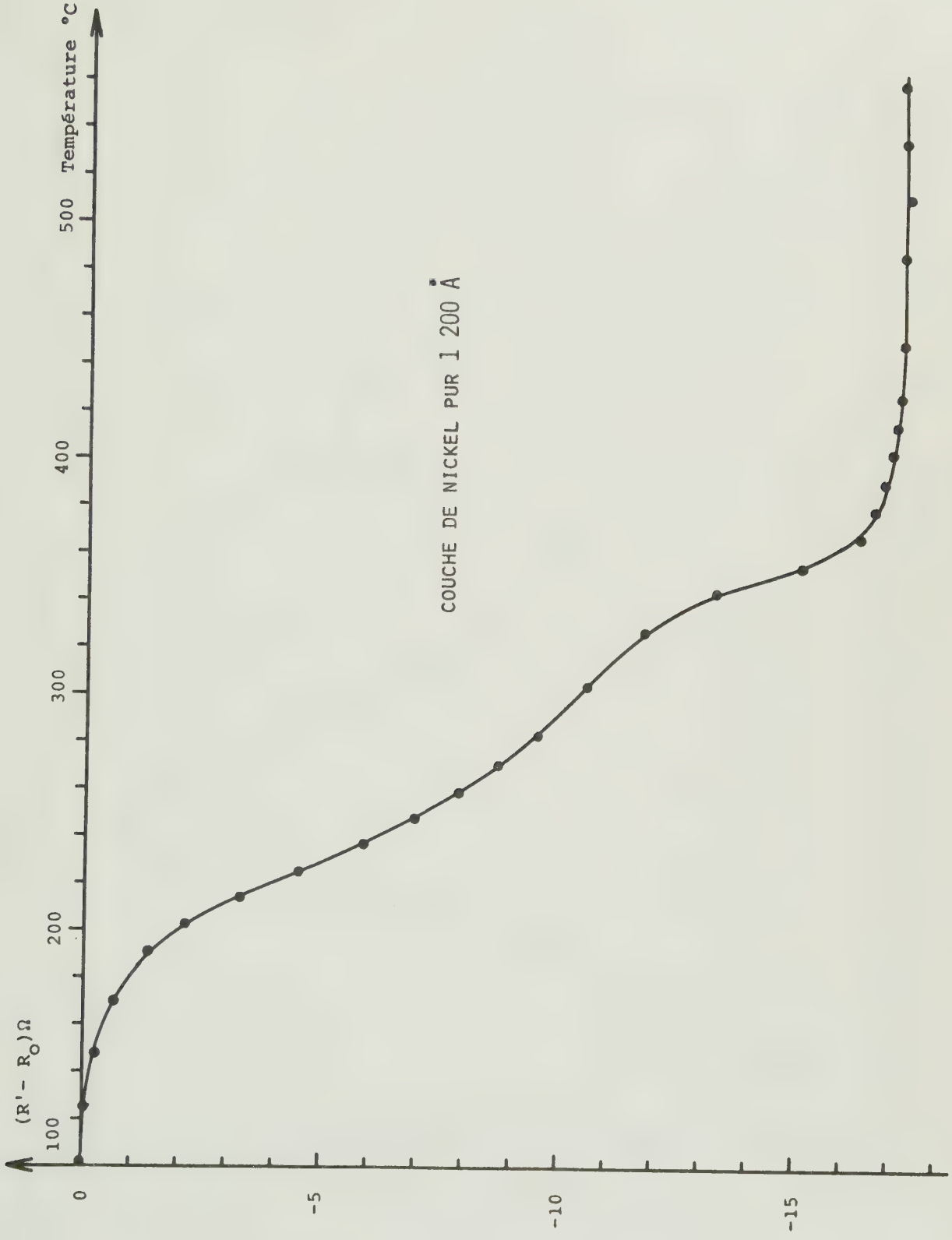

Température °C
500
400
300
200
100
(R' - R$_o$)Ω
0
-5
-10
-15
COUCHE DE NICKEL PUR 1 200 Å

FIGURE III.5

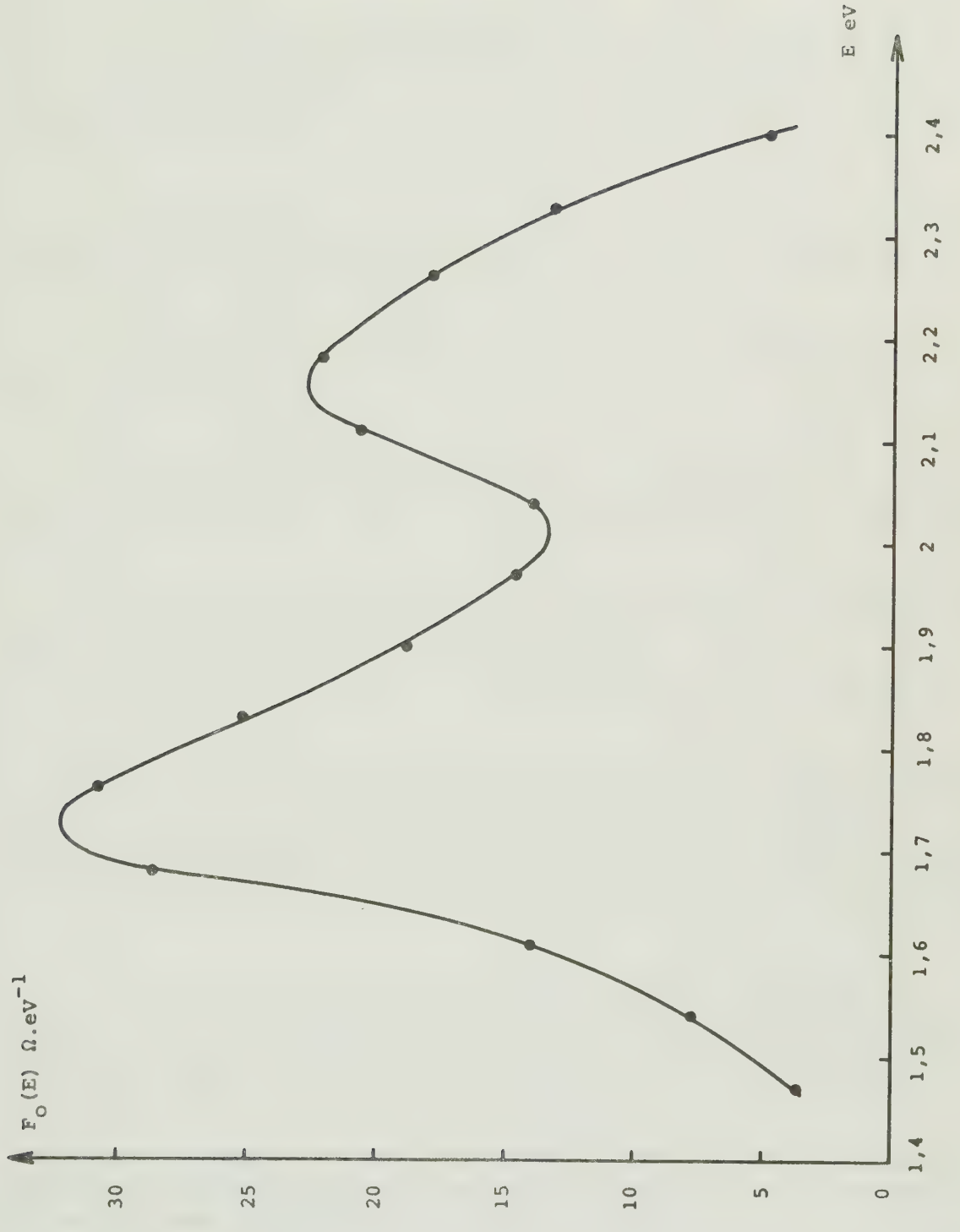


FIGURE III.6

Les variations de résistance R_L, des dépôts de Cu-Ni au cours du 1er recuit sont représentées sur la figure (III.7).

Pour les couches contenant moins de 50 % de nickel, l'évolution peut se diviser en trois phases

1°) Entre la température de préparation du dépôt et 300°C, la résistance des couches évolue peu. On distingue cependant pour les couches à fort pourcentage de cuivre une diminution de résistivité se situant entre 100 et 150°C et qui correspond comme dans le cas du cuivre pur à une élimination des lacunes. Ensuite la résistance du dépôt augmente légèrement.

2°) A partir de 300 ou 350°C, on observe le début d'un accroissement rapide et important de la résistance. La vitesse d'évolution est maximale vers 400°C et on observe une tendance à la stabilisation vers 500°C.

3°) Au delà de 520°C apparaît une reprise de l'évolution avec une stabilisation progressive vers 600°C.

Ces trois phases apparaissent beaucoup plus nettement sur la figure (III.8) où pour deux couches contenant 45 % at Ni, nous avons isolé l'accroissement de la résistance dû à la formation de l'alliage en éliminant de la résistance R_L, le terme R_T.

La courbe (1) correspond à un dépôt évaporé en plaçant les deux constituants dans le même creuset. La courbe (2) correspond à des évaporations séparées du cuivre et du nickel, le cuivre étant déposé le premier.

A propos de ces deux courbes, on peut faire un certain nombre de remarques

1°) Bien que les conditions de préparation des dépôts soient assez différentes, les températures de transition séparant les différentes phases de l'évolution sont les mêmes avec toutefois au début de la première phase une diminution de résistance vers 80°C beaucoup plus marquée sur la courbe (2) que sur la courbe (1) et correspondant à la température d'élimination des lacunes dans le couche de cuivre.

2°) La résistance du dépôt préparé par évaporation successive des deux constituants est au début du recuit beaucoup plus basse que dans l'autre cas et correspond exactement à la résistance équivalente à celle des couches de cuivre et de nickel en parallèle.

Lorsqu'on évapore les deux constituants à partir du même creuset, malgré la différence importante existant entre les taux d'évaporation, la séparation n'est pas complète dans le dépôt entre le cuivre et le nickel.

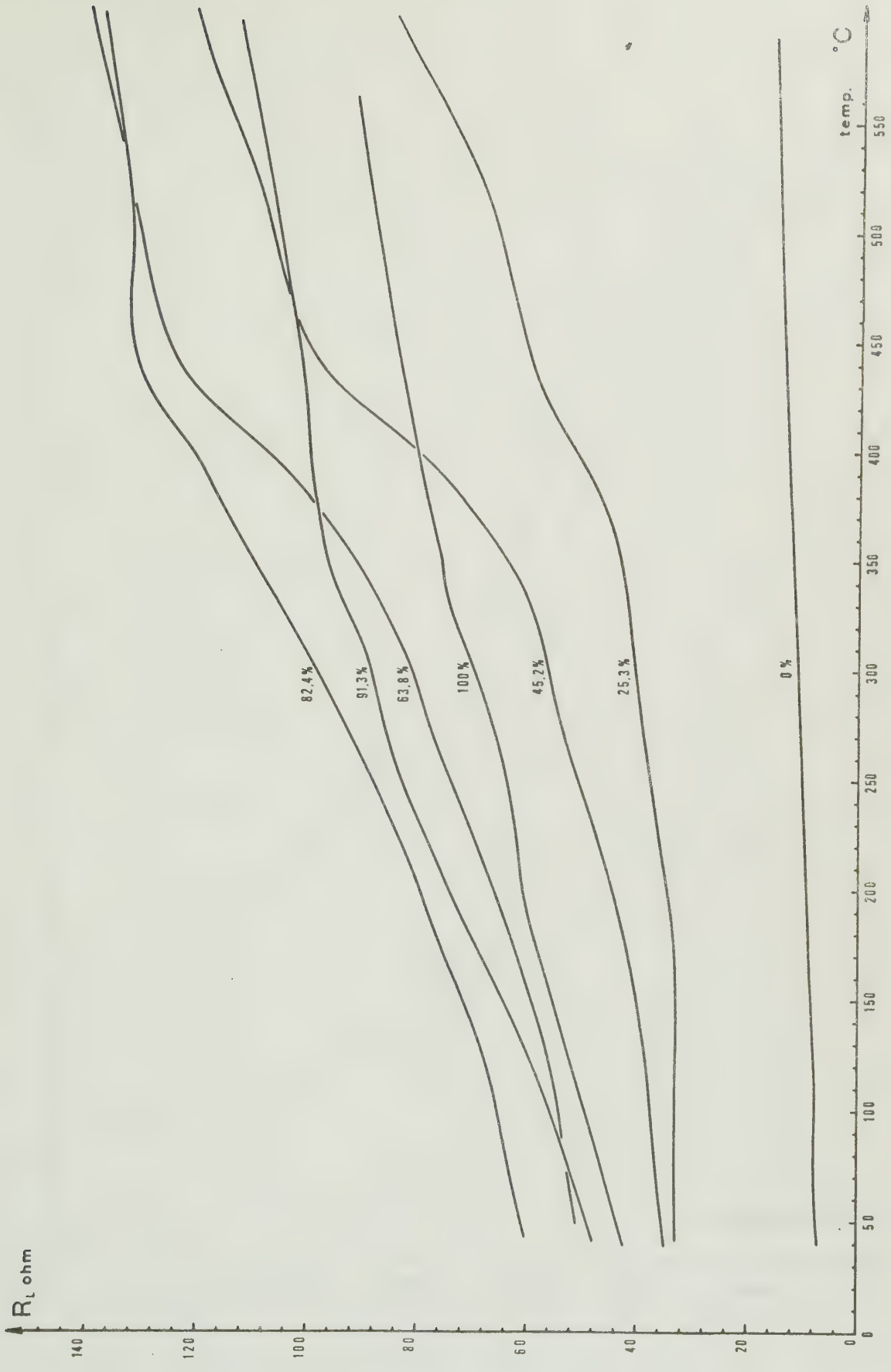

R_L ohm
140
120
100
80
60
40
20
0
50
100
150
200
250
300
350
400
450
500
550
temp. °C
82.4%
91.3%
63.8%
100%
45.2%
25.3%
0%

FIGURE III.7

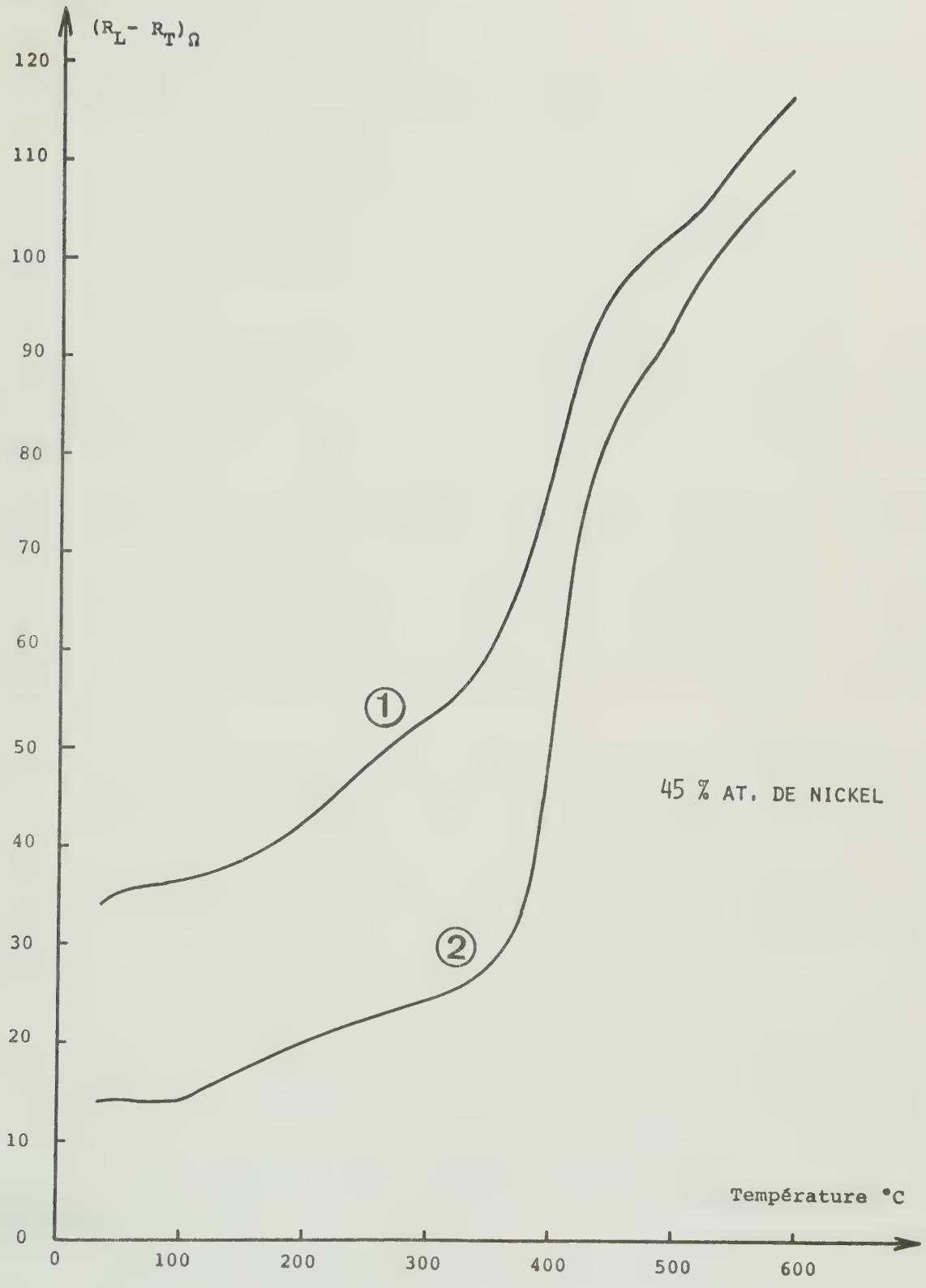

$(R_L - R_T)_\Omega$
120
110
100
90
80
70
60
50
40
30
20
10
0
0
100
200
300
400
500
600
Température °C
①
②
45 % AT. DE NICKEL

FIGURE III.8

Evolution des dépôts à 45 % at Ni lorsque les deux constituants sont évaporés séparemment :

Afin de préciser les résultats précédents, nous avons réalisé des dépôts à pourcentage constant (45 % at Ni) par évaporation séparée des constituants

(1) Le nickel est déposé sur le cuivre

(2) le cuivre est déposé sur le nickel

(3) le nickel est déposé sur une couche de cuivre ayant subit après son évaporation un recuit à 620°C

(4) le cuivre est déposé sur une couche de nickel recuite à 459°C.

Les différentes évolutions de la résistance R_L de ces dépôts sont indiquées sur la figure (III.9) sur laquelle nous avons ajouté les résultats correspondant à une couche (5) témoin ayant même pourcentage mais préparée par évaporation en une fois des deux constituants.

La couche (1) correspond au cas examiné précédemment, on note une évolution identique à celle du dépôt témoin avec seulement des variations peu accusées dues à la plus faible valeur de la résistance initiale de ce dépôt.

Le dépôt (2) où cuivre et nickel sont évaporés dans l'ordre inverse du précédent présente peu de différence par rapport à la couche (1). On note seulement une seconde phase plus progressive : la résistance commence à augmenter d'une façon importante vers 280°C alors que ce coude se situait à 350°C sur l'autre couche.

Cette différence entre les deux dépôts où les positions relatives du cuivre et du nickel sont inversées, traduit que malgré l'épaisseur importante des dépôts (1 200 Å), le support à une influence non négligeable.

Cette influence peut éventuellement se traduire par une modification des tensions internes dans les dépôts de cuivre ou de nickel suivant leur position relative par rapport au support. L'accroissement de la contrainte peut en effet provoquer un accroissement de la vitesse de diffusion, d'après LAZARUS [33], par génération d'un plus grand nombre de défauts.

Les dépôts (3) et (4) présentent par contre une différence d'évolution importante par rapport aux deux précédents. Le fait de réaliser un recuit de la première couche déposée avant l'évaporation du deuxième constituant ralentit considérablement la diffusion.

Cette différence apparaît surtout à partir de 350°C et se traduit par des écarts de plus de 100°C environ pour obtenir des résistances comparables entre les deux types de dépôts.

Pour des dépôts de type (1) et (2), lorsqu'on atteint la température de 590°C, compte tenu de la faible vitesse de montée en température, l'évolution est pratiquement terminée. On en obtient la preuve d'une part à haute température, parce que la résistivité des dépôts n'augmente pratiquement plus et d'autre part, au refroidissement au dessous de 400°C, température limite au dessous de laquelle les alliages contenant entre 35 et 55 % at Ni ont un coefficient de température

négatif. Ce coefficient, à la température ambiante, vaut -10^{-4} pour les dépôts contenant 45 % at de nickel. C'est pour cette raison que nous avons d'ailleurs choisi le pourcentage de 45 % pour faire cette étude.

Par contre, le dépôt (4), après une montée en 16 heures à 593°C et une stabilisation de deux heures à cette température, présentait encore à basse température un coefficient de température positif.

Le coefficient de température négatif n'a été obtenu qu'après un second recuit de 3 h 30 à 593°C. On peut noter que la résistance de ce dépôt après le nouveau traitement était devenue comparable à celle des couches (1) et (2) à la fin de leur recuit.

De même le dépôt (3) a dû subir un recuit de 3 h 40 à 595°C pour que l'on obtienne un coefficient de température négatif au refroidissement en dessous de 400°C. Ce n'est également qu'à la fin de ce recuit prolongé que la résistance du dépôt est devenue comparable à celle des couches (1) et (2).

En résumé, le fait de recuire le premier métal déposé à une température suffisante pour provoquer l'élimination d'un certain nombre de défauts suffit pour rendre plus difficile la diffusion des deux constituants.

Ceci atténue beaucoup la montée rapide de résistance qui se produisait à partir de 350°C pour les couches de type (1) et (2) ou d'une façon un peu plus atténuée pour celles qui sont évaporées à partir d'un creuset unique pour les deux métaux.

Or, nous avons vu que la méthode VAND appliquée aux dépôts de nickel pur faisait apparaître deux valeurs distinctes pour l'énergie d'élimination des lacunes, la plus élevée correspondant dans notre cas à une température de 350°C environ.

On peut donc penser que la migration des lacunes s'éliminant à partir de 350°C dans nos couches de nickel joue un rôle décisif dans la diffusion du couple cuivre-nickel.

L'évolution de la résistance de la couche (3) où le cuivre est évaporé le premier puis recuit avant l'évaporation du nickel est cependant plus proche de celle de la couche (4) que de celle des dépôts (1) et (2).

Nous attribuons ceci au fait que la croissance et la structure de la couche de nickel n'est pas la même selon que la couche support de cuivre a été recuite ou non. En effet, KUNTZE, CHAMBERS et PRUTTON [34] ont montré que la croissance de dépôts de nickel sur des couches orientées de cuivre se faisait par pseudomorphisme jusqu'à une épaisseur de nickel assez élevée (80 Å) à cause de la faible différence relative (2,6 %) entre les paramètres cristallins de ces deux métaux. Donc jusqu'à 80 Å, l'écart relatif entre les paramètres du support de cuivre et le nickel déposé est nul. Il augmente ensuite brusquement jusqu'à 1,5 % lorsqu'on dépasse 80 Å et tend ensuite vers la valeur limite de 2,6 % au delà de 500 Å.

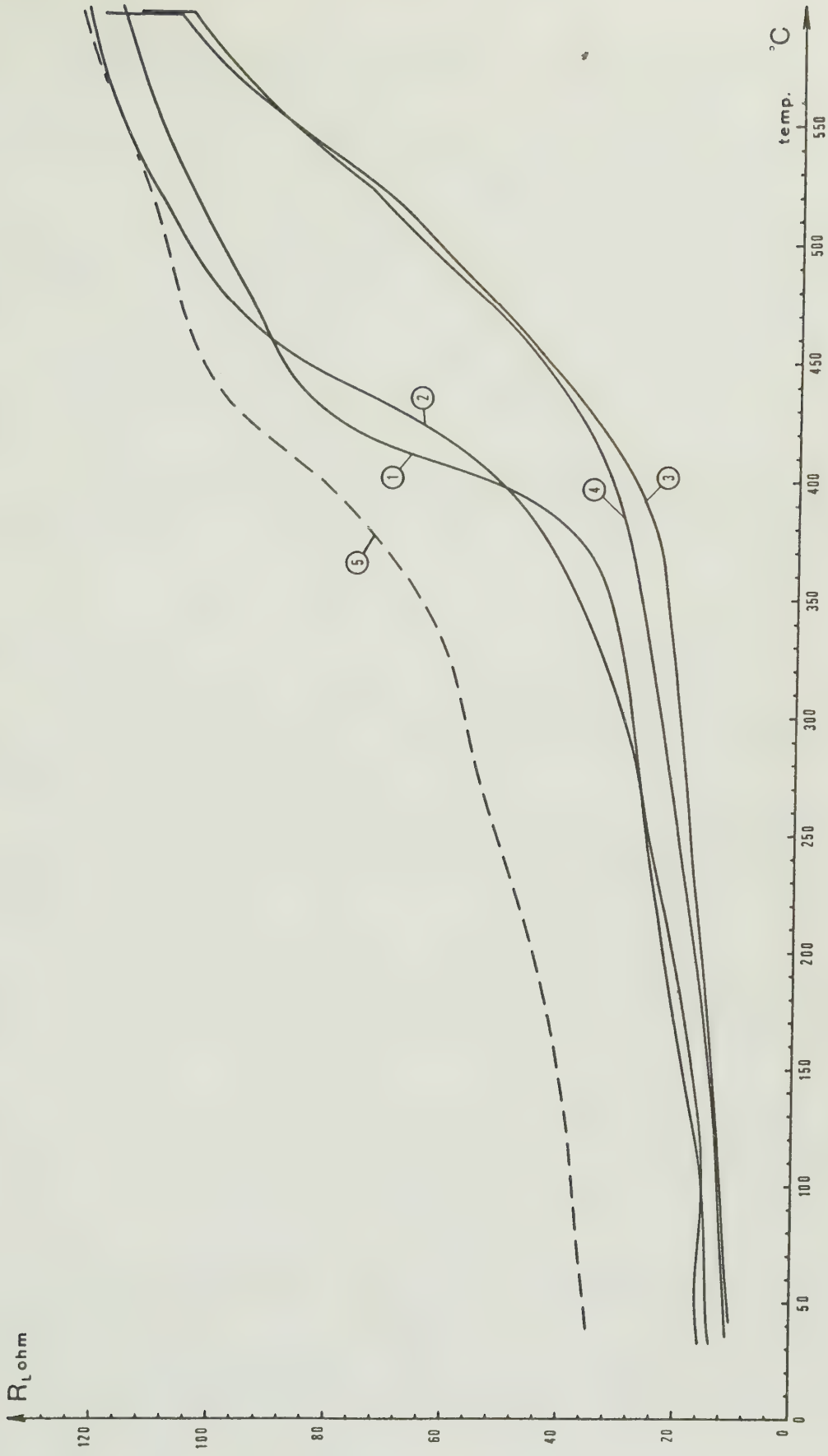

R L ohm
120
100
80
60
40
20
0
0
50
100
150
200
250
300
350
400
450
500
550
temp. °C
1
2
3
4
5

FIGURE III.9

Ces résultats restent identiques si le nickel est déposé sur un support de cuivre fraichement préparé ou préalablement remis à l'air.

D'autre part, une étude réalisée au microscope électronique sur des couches de cuivre par BAUER, SCHWARTZMAN et D'ANTONIO [35], d'épaisseur comprise entre 730 et 1 300 Å, a montré que les couches les plus épaisses étaient complètement recristallisées alors que les plus minces ne l'étaient pas du tout. Ils attribuent ce phénomène à l'échauffement de la couche pendant le dépôt, échauffement qui augmente évidemment avec la durée donc avec l'épaisseur de la couche.

Ces résultats concordent avec ceux que nous avons obtenus sur des couches de cuivre pur de 1 200 Å et 680 Å (cette dernière épaisseur correspond à celle des couches de cuivre que l'on dépose pour obtenir un alliage à 46 % at de nickel de 1 200 Å).

Pour ces deux épaisseurs, après élimination de la contribution thermique, nous avons déterminé la variation relative de résistance $\frac{\Delta R}{R'_o}$ en fonction de la température (fig. III.10) due à l'élimination de lacunes dans chacun de ces dépôts.

$$\Delta R = R' - R_o$$

R'_o : résistance du dépôt après recuit à la température de départ du recuit.

Les résistances R'_o des deux couches sont inversement proportionnelles aux masses de cuivre évaporées, ceci à mieux que 1 %. Les deux couches ont donc rigoureusement la même résistivité après recuit.

La variation relative $\frac{\Delta R}{R'_o}$ est donc comme l'indique la figure (III.10) environ deux fois plus élevée pour la couche de 680 Å que pour celle de 1 200 Å ce qui confirme bien que la plus mince présente après évaporation un plus grand nombre de défauts que l'autre.

Pour nos couches d'alliage, l'élimination de ces défauts se produisant toujours à basse température, ne peut avoir une grande influence directe sur les phénomènes de diffusion et de toute façon, tous les dépôts de cuivre se trouvent recuits bien avant que l'on ait constaté une évolution importante de la résistance.

Ceci est d'ailleurs parfaitement visible pour les couches à fort pourcentage de cuivre entre 100 et 150°C sur les courbes d'évolution de résistance, qui présentent dans cette plage de température un palier ou une légère décroissance, ce qui correspond bien à une décroissance du terme R'.

Donc, la différence que l'on constate lorsque le nickel est déposé sur des couches de cuivre recuites ou non recuites, ne semble pouvoir provenir que de la couche de nickel qui doit se trouver sur le plan de la diffusion dans un état voisin de celui d'une couche de nickel recuite puisque dans les deux cas (3) et (4), les courbes d'évolution en fonction de la température sont très voisines.

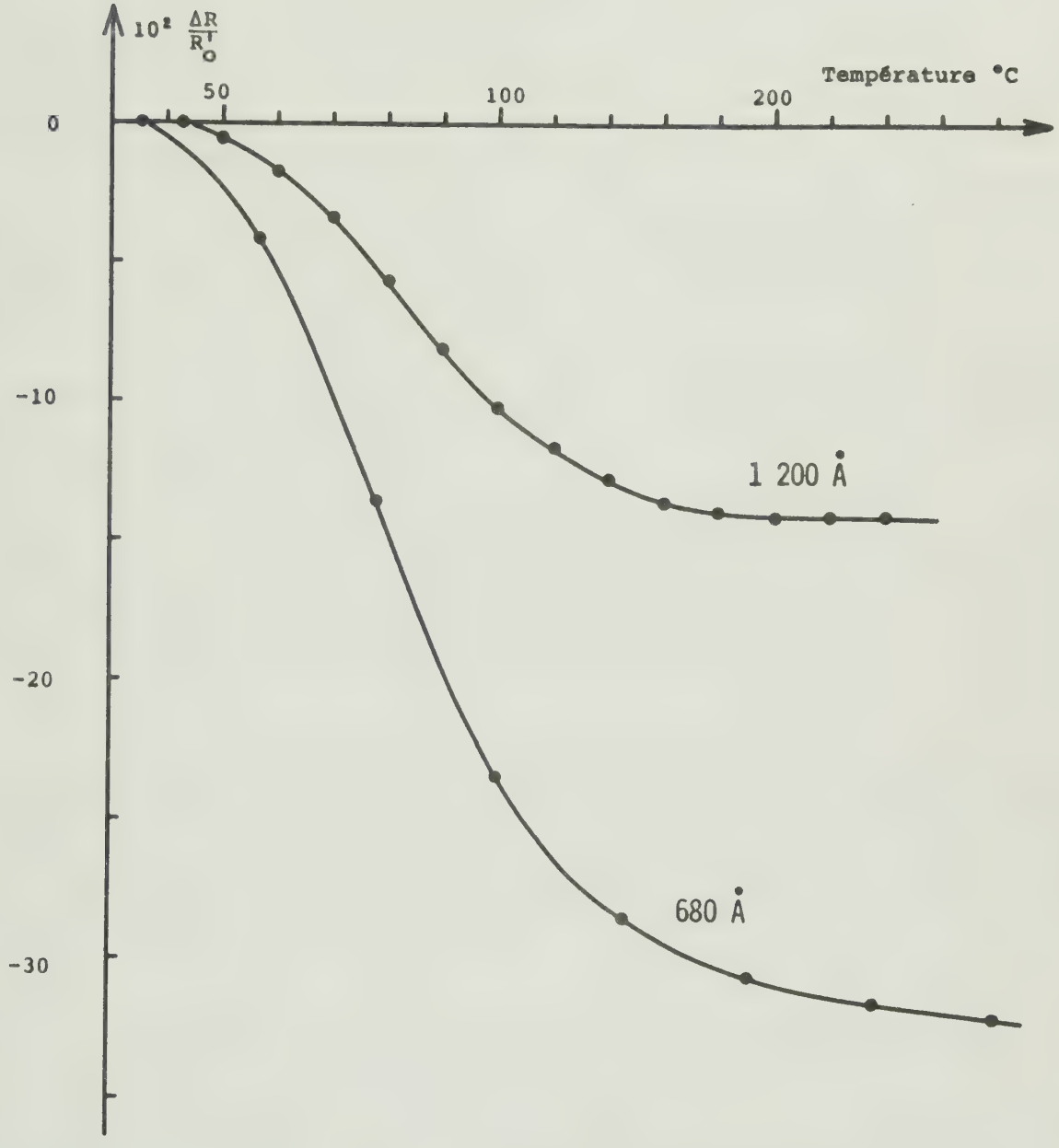


FIGURE III.10

Ainsi que nous venons de le voir, l'évolution de nos dépôts en fonction de la température peut se diviser en trois parties.

- Entre la température de dépôt et 350°C, la résistance de nos dépôts hétérogènes évolue peu.

Cette phase semble correspondre à la diffusion du cuivre dans les joints de grains du nickel, ce qui aboutit à la formation de noyaux de nickel pur enrobés de cuivre pur. Afin d'estimer ce qu'une telle transformation peut avoir comme incidence sur la résistance de l'ensemble, on peut imaginer un modèle macroscopique sommaire constitué de la façon suivante :

Un cube est formé comme nos dépôts, de deux couches superposées de cuivre et de nickel de même volume. La résistance de l'ensemble mesurée parallèlement au plan de contact est égale à la résistance équivalente à celle des deux métaux en parallèle. Nous l'avons souvent vérifié avec précision lors de la préparation des dépôts superposés de cuivre et de nickel.

Si l'on prend les deux volumes précédents de cuivre et de nickel et qu'on les dispose sous forme de deux cubes concentriques d'arêtes parallèles, le nickel étant placé au centre, la résistance équivalente de l'ensemble est 1,1 fois plus élevée que dans le 1er cas.

Si l'on se reporte aux résultats de la figure (III.8), on constate que pour le dépôt (2), formé de deux couches superposées de cuivre et de nickel, la résistance (non compris le terme R_T) est multipliée par 1,75 entre 40 et 300°C, ce qui est du même ordre de grandeur que l'estimation précédente si l'on tient compte des variations importantes qui se produisent par la suite.

- Entre 300 et 350°C, commence une évolution très rapide qui atteint sa vitesse maximale vers 400°C et que nous attribuons à une diffusion ayant pour origine la migration de lacunes dans le nickel. Compte tenu de l'accroissement de résistance qui accompagne cette diffusion, on peut penser que la pénétration des deux constituants est très importante. Elle n'est cependant pas suffisante si le recuit est arrêté entre 450 et 500°C.

- En effet, à partir de 520°C, on note une nouvelle reprise de l'évolution avec à nouveau une tendance à la stabilisation vers 600°C.

Nous verrons plus loin par l'étude des propriétés des couches recuites que cette température de 520°C est bien un seuil correspondant à la modification de certains paramètres, notamment le coefficient de température des dépôts.

Les différentes phases d'évolution que nous venons d'examiner restent visibles jusqu'à 65 % at de nickel environ. Au delà de ce pourcentage, la croissance de la résistance devient plus régulière, se rapprochant de celle d'un dépôt de nickel pur. On note cependant comme pour les autres couches une tendance à la stabilisation vers 450°C puis une reprise d'évolution à partir de 500° à 520°C.

Les résultats que nous avons présentés au début de ce chapitre concernent des dépôts qui évoluent d'une façon irréversible en fonction de la température. Nous allons maintenant examiner les propriétés électriques de ces couches lorsqu'elles sont ramenées à la température ambiante après une stabilisation à 600°C.

3.2. Propriétés des dépôts d'alliage Cu-Ni après recuit

3.21. Résistivité et coefficient de température [36]

Lorsqu'après stabilisation à 600°C, les dépôts sont ramenés à la température ambiante, on obtient pour la résistivité de ces dépôts en fonction du pourcentage et de la température, les résultats réunis sur la figure III.11.

Afin de pouvoir comparer plus facilement ces résultats à ceux publiés sur l'alliage massif nous avons construit la courbe donnant à 20°C la résistivité de ces couches en fonction du pourcentage (fig.III.12).

On observe une bonne concordance avec les résultats de SVENSSON [37] et ceux recueillis par SMITHELS [25].

Partant du cuivre pur lorsqu'on augmente la proportion en atomes de nickel, jusqu'à 30 %, on observe une variation linéaire de la résistivité avec la température. Dans ce domaine, l'accroissement de résistivité est proportionnel au pourcentage de nickel. Au delà de 20 % de nickel, la résistivité continue à augmenter et passe par un maximum de 50,6 μΩ.cm pour 55 % de nickel. Elle décroît ensuite jusqu'au nickel pur.

Parallèlement, le coefficient de température de la résistivité à 20°C subit des variations importantes en fonction du pourcentage de nickel (fig.III.13). On observe notamment un changement de signe à 35 et 55 % de nickel. Entre ces deux valeurs, ce coefficient est négatif.

Pour un pourcentage donné, le changement de signe de ce coefficient se produit vers 400°C. Il redevient positif au dessus de cette température.

Sur la figure (III.13), nous avons également porté les valeurs du coefficient de température obtenu d'après les écarts de résistivité autour de 20°C donnés par SVENSSON. Ces résultats sont aussi tout à fait comparable aux nôtres.

Pour l'étude de la résistivité et de son coefficient de température, certains dépôts n'ont pas subit une montée progressive en température mais ont été portés rapidement (45') à 600°C et maintenus à cette température. Les temps nécessaires pour parvenir à la stabilisation de leur résistance se sont situés entre deux et trois heures, les temps les plus longs se rapportant aux dépôts les plus riches en nickel.

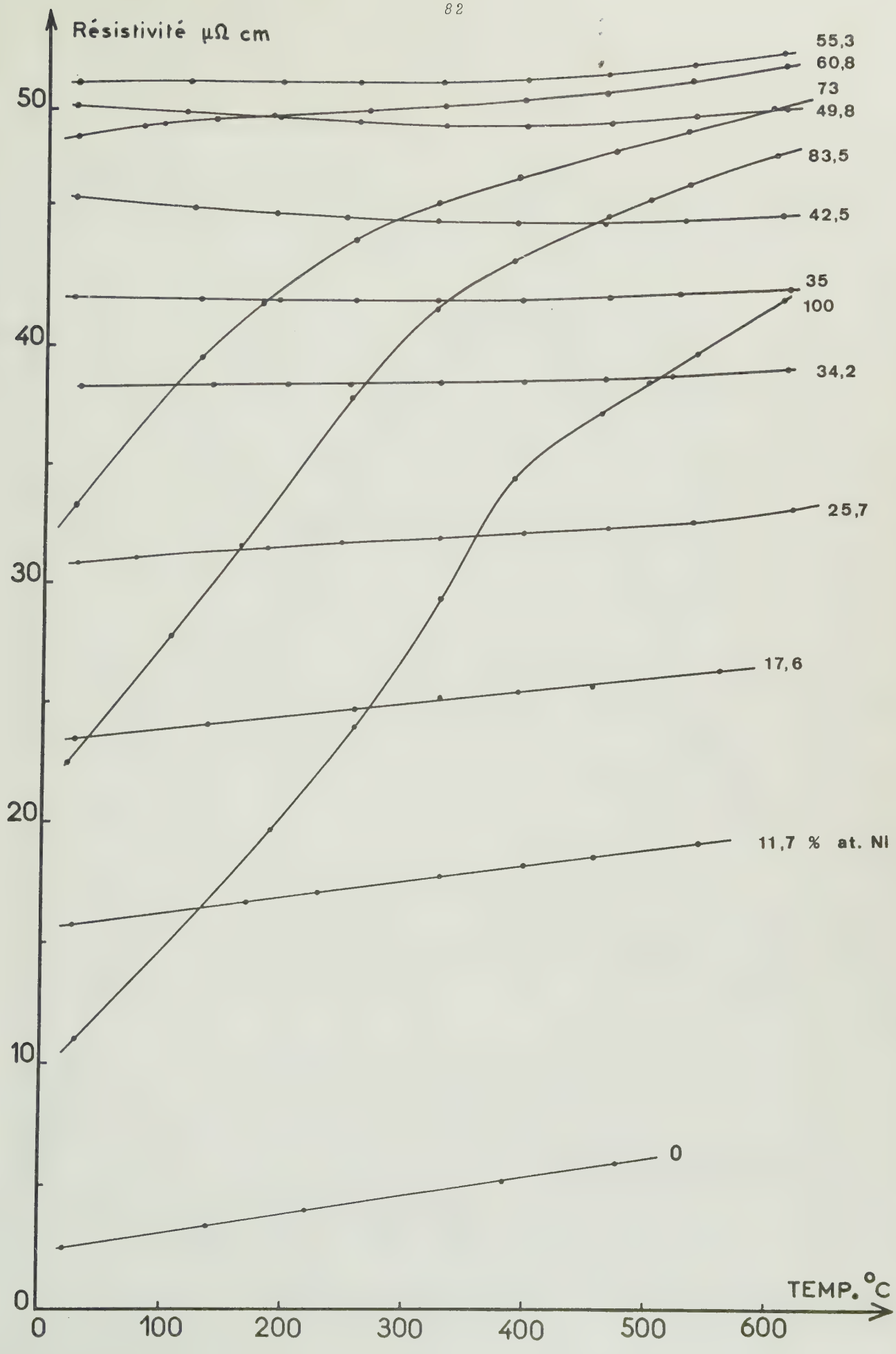


FIGURE III.11

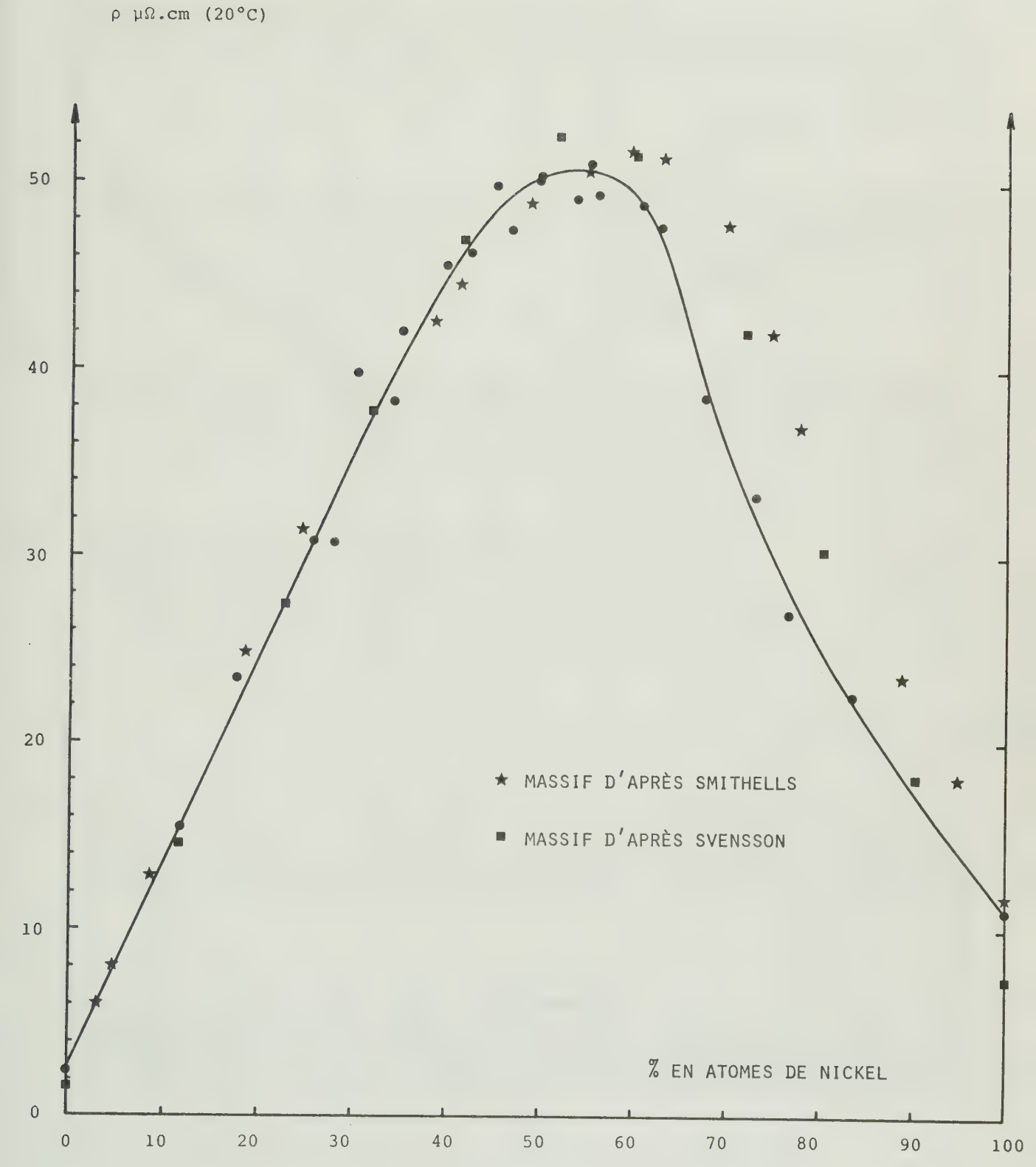


FIGURE III.12

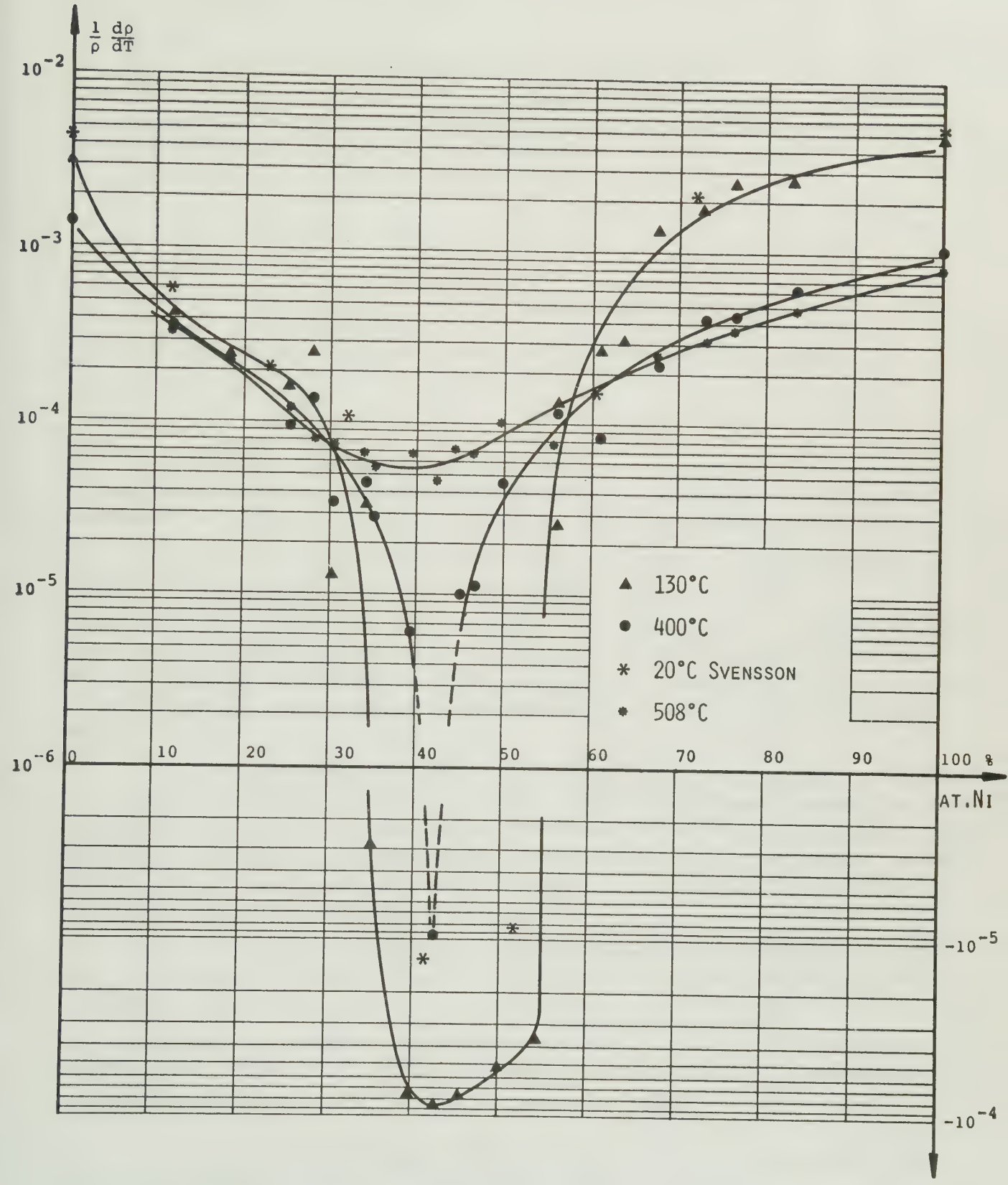


FIGURE III.13

Ces temps de recuit correspondent bien à l'estimation que nous avons faite à partir des valeurs des coefficients de diffusion en volume du couple Cu-Ni.

Cette méthode de préparation de l'alliage donne donc des résultats tout à fait semblables à la méthode de préparation des alliages à l'état massif, par fusion simultanée des deux constituants suivie après mise en forme du matériau, de recuits d'homogénéisation de longue durée.

4. DETERMINATION DE LA TEMPERATURE DE RECUIT LA PLUS BASSE POSSIBLE PERMETTANT LA FORMATION DE L'ALLIAGE

Nous avons vu précédemment qu'un recuit des dépôts à 600°C permettait en deux heures environ d'obtenir la formation de l'alliage à partir de couches superposées de cuivre et de nickel -quels que soient les pourcentages en présence-.

Afin de déterminer s'il était possible d'obtenir les mêmes résultats à une température plus basse, nous avons opéré de la façon suivante :

- une couche de 1 200 Å présentant un pourcentage de 45 % d'at. de nickel est déposée par la méthode habituelle sur un support froid dégazé à 600°C. Nous avons choisi ce pourcentage car les résultats précédents ont montré que pour cette valeur le coefficient de température de la résistance de cet alliage était négaitf en dessous de 400°C.

La couche après dépôt est donc recuite à des températures croissantes (254, 348, 450, 516, 572, 620°C). Le dépôt est maintenu à chaque température aussi longtemps qu'il est nécessaire pour que l'évolution de sa résistance devienne inférieure à 0,5 % par heure. Après chaque recuit à une température donnée, le dépôt est ramené à la température ambiante. On relève dans chaque cas la variation de la résistance en fonction de la température.

Les résultats réunis sur la figure (III.14) montrent que le coefficient de température négatif n'apparaît qu'à partir d'une température de recuit de 516°C.

On peut remarquer que cette température correspond à l'origine de la dernière phase d'évolution (520°C) que nous avons notée sur les courbes donnant la variation de la résistance lors d'une montée en température programmée.

Enfin, c'est également la valeur minimale de la température (520°C) retenue par BYRNE et CLARCKE [9] pour leur support et le recuit.

Pour eux, ce n'est qu'à partir de cette valeur qu'ils ont obtenu une bonne concordance entre les paramètres cristallins de leurs dépôts et les valeurs connues de ces paramètres.

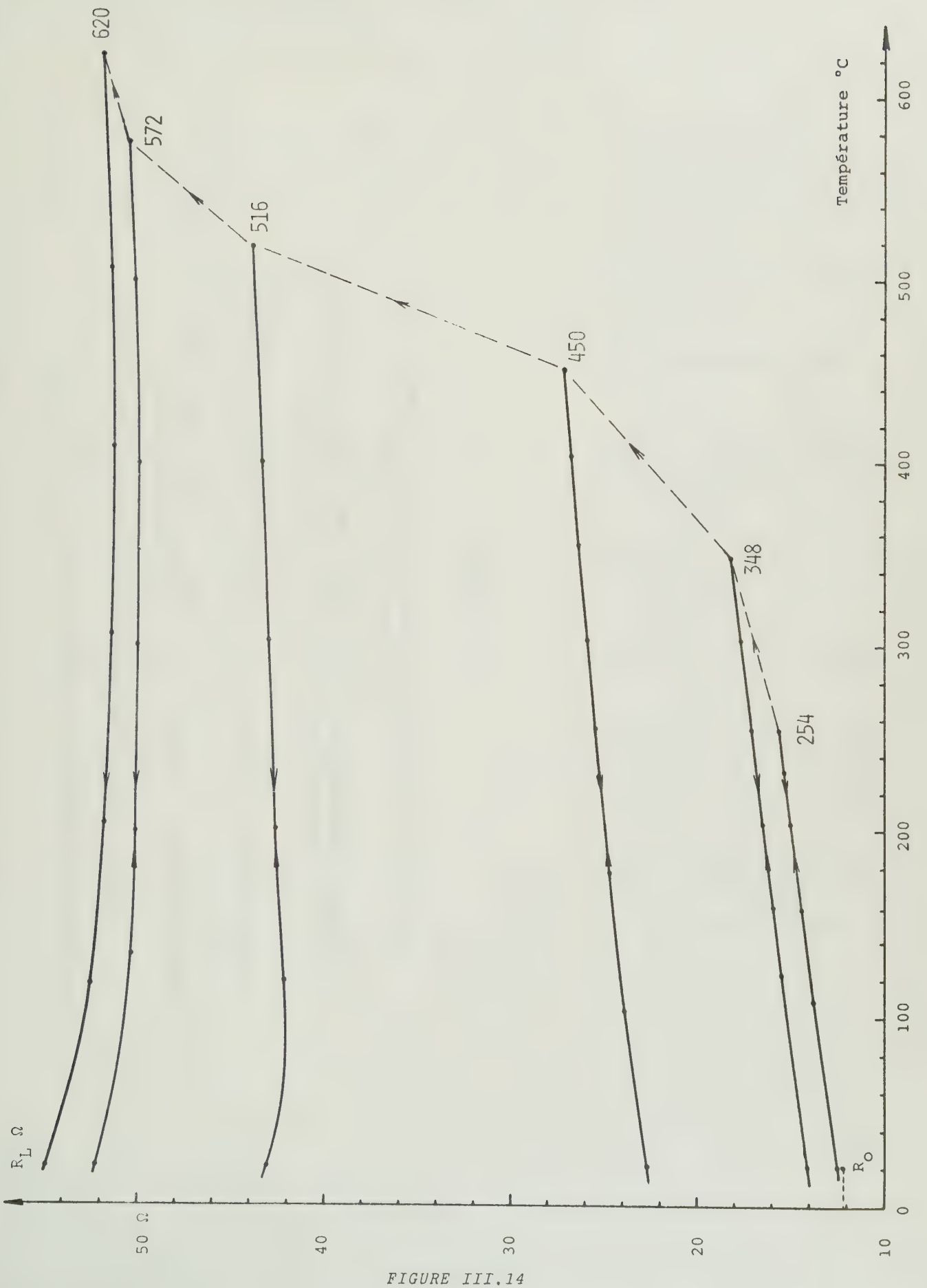


FIGURE III.14

5. INFLUENCE DE LA TEMPERATURE DU SUPPORT PENDANT L'EVAPORATION

Dans le même but que précédemment, c'est à dire afin d'essayer de former l'alliage à une température aussi basse que possible, nous avons réalisé des évaporations sur des supports chauffés. Pour cela nous avons préparé deux séries de couches

- la première contenant 55 % at. de nickel et de 1 200 Å d'épaisseur (Fig. III. 15)

- la seconde de même épaisseur, mais dont le pourcentage d'atomes est 35 % (Fig. III.16)

Ces deux pourcentages ont été choisis parce qu'ils correspondent pour l'alliage à un coefficient de température de la résistance très faible. Tant que l'alliage n'est pas formé, ce coefficient reste élevé et positif.

Les différentes couches ont donc été déposées sur des supports à température croissante : 299, 348, 380°C pour celles à 55 %,
251, 292, 352, 384°C, pour celles à 35 % at Ni.

Après évaporation, les couches sont ramenées à la température ambiante pour la détermination du coefficient de température.

Dans tous les cas ce coefficient est resté positif et élevé. La température est ensuite remontée à 580°C puis maintenue à cette valeur jusqu'à stabilisation de la résistance. La courbe $R = f(\theta)$ est à nouveau relevée au refroidissement.

Dans tous les cas, le fait de chauffer le support jusqu'à 380°C pendant l'évaporation du dépôt ne permet pas d'obtenir directement l'alliage. Le faible coefficient de température escompté pour les deux pourcentages choisis ne peut être obtenu qu'après un recuit à 580°C environ.

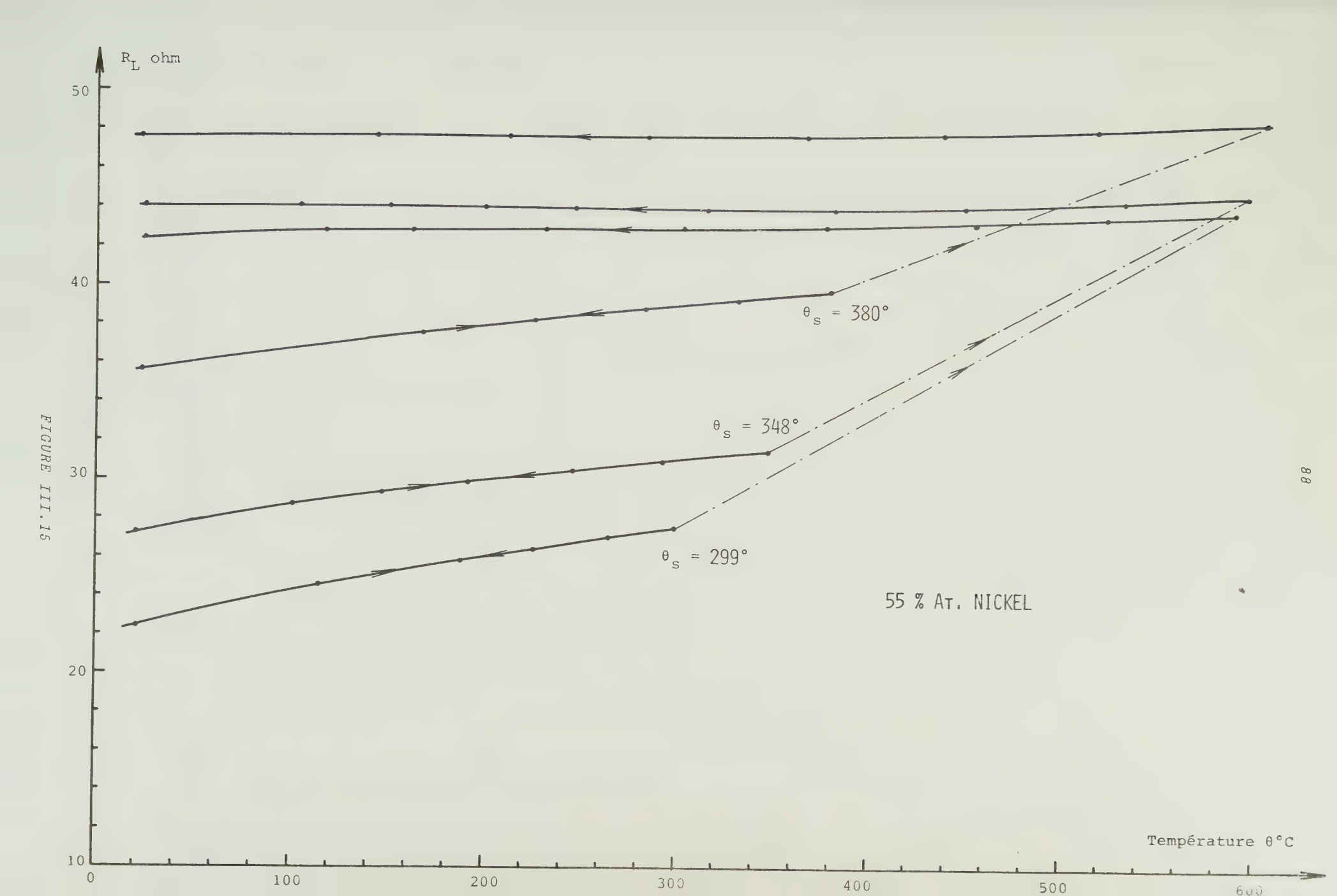


FIGURE III.15

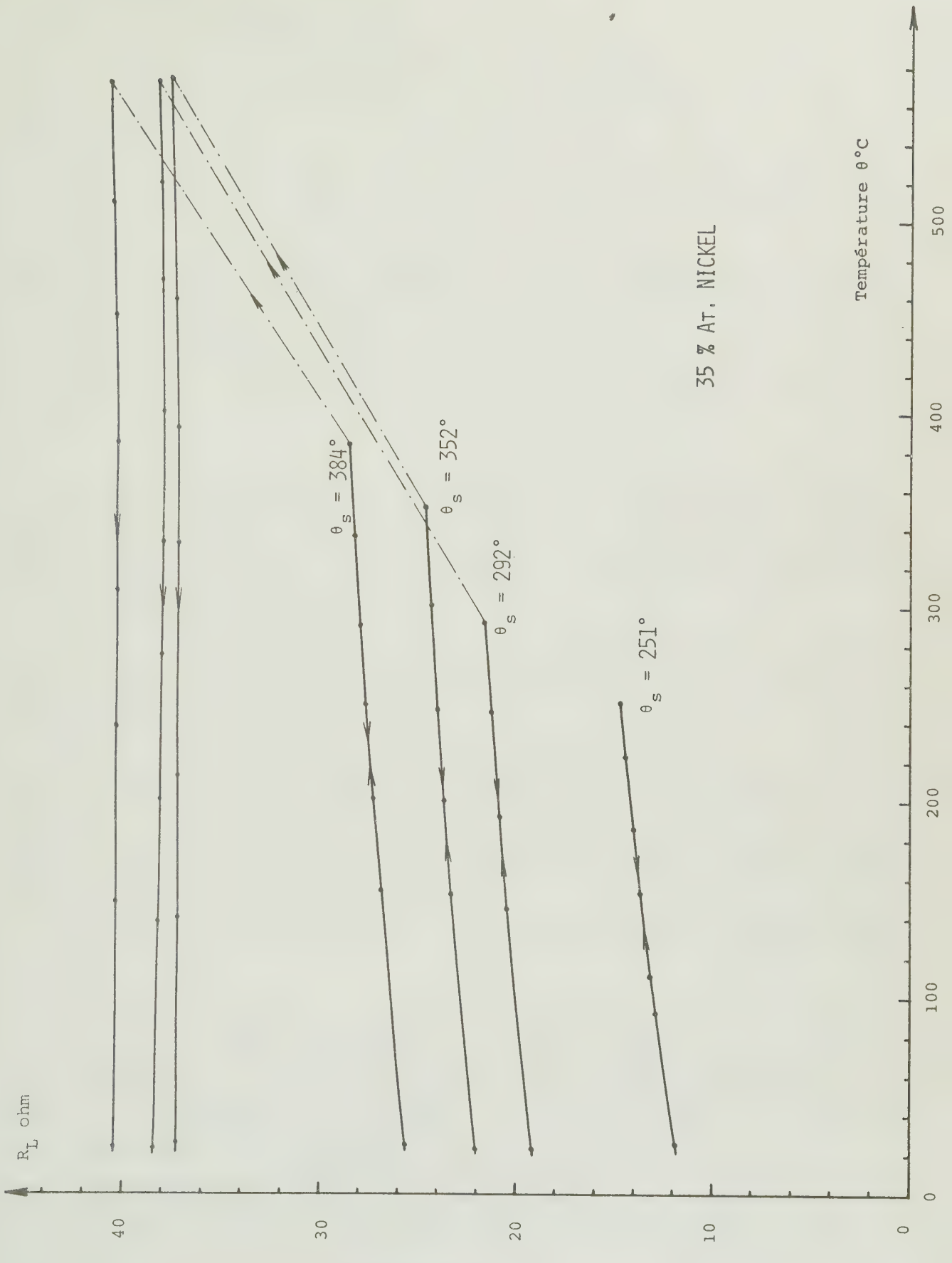


FIGURE III.16

6. INTERPRETATION DES RESULTATS CONCERNANT LA CONDUCTIBILITE DE L'ALLIAGE CUIVRE-NICKEL

I.

Donnons tout d'abord quelques constantes se référant aux deux métaux :

métaux	nombre atomique	structure	volume atomique $cm^3/gr\ at.$	rayon atomique $r_s cm \times 10^8$	conductibilité $\sigma cm^{-1}\Omega^{-1} \times 10^{-4}$	couches extérieures
Ni	28	f.c.C.	6,67	1,38	16,1	$3d^8\ 4s^2$
Cu	29	f.c.C.	7,1	1,41	64,5	$3d^{10}4s$

La couche 3d du cuivre est complète. Il ne possède qu'un électron s par atome (fig. III.17 a). Dans le nickel, la couche 3d est incomplète. Elle possède deux groupes d'électrons à spins opposés donc présentant une énergie d'échange (5 électrons à spins + et 3 électrons à spins -). Les niveaux 3d et également 4s (2 électrons) sont donc dédoublés.

Dans les figures (III.17a) et (III.17b), N(E) représente la densité d'états pour le cuivre et le nickel. L'abscisse de l'énergie de Fermi dans (III.17b) est déterminée par la somme des aires hachurées situées à sa gauche qui doit correspondre à 10 électrons.

Dans le nickel métallique l'effet d'échange détermine comme dans l'atome un arrangement qui est stable, la répartition des dix électrons 3d et 4s est différente de ce qu'elle était dans l'atome libre. Dans la couche 3d, on trouve 0,6 électron par atome dont les spins ne sont pas compensés. On sait par ailleurs que ce nombre de trous positifs dans la bande 3d donne directement une interprétation quantitative du moment atomique.

Le tableau suivant donne la répartition des électrons dans les bandes d'énergie du solide.

Elément	Nombre d'électrons dans les bandes				Total	Trous positifs dans les bandes		Différence
	$3\ d^+$	$3\ d^-$	$4\ s^+$	$4\ s^-$		$3\ d^+$	$3\ d^-$	
Ni $3d^8 4s^2$	5	4,4	0,3	0,3	10	0	0,6	0,6
Cu $3d^{10}4s$	5	5	0,5	0,5	11	0	0	0

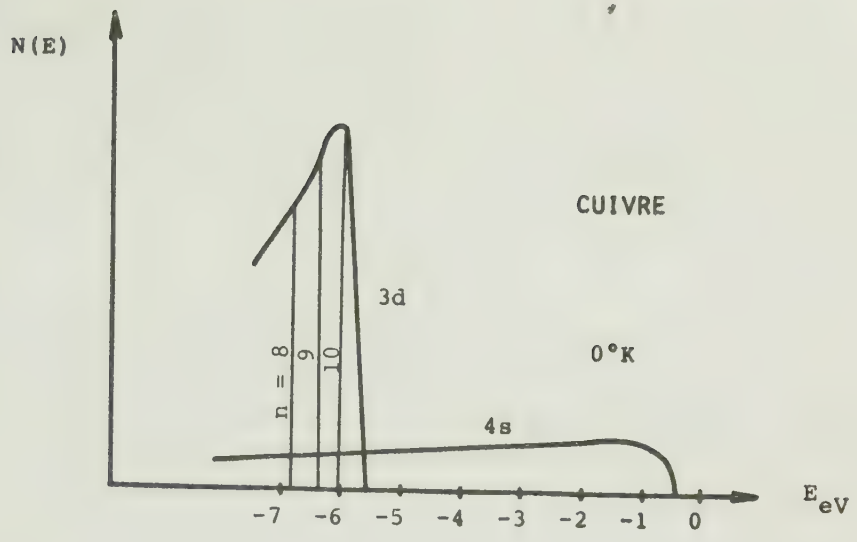


FIGURE III.17 a

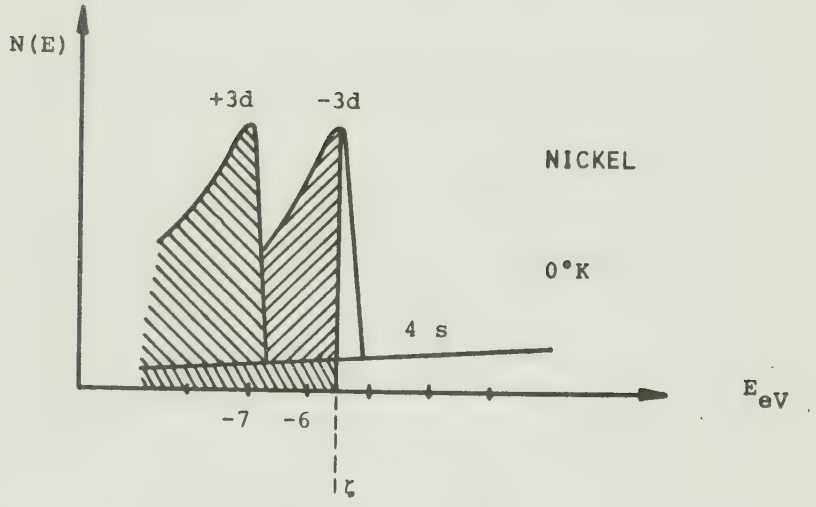


FIGURE III.17 b

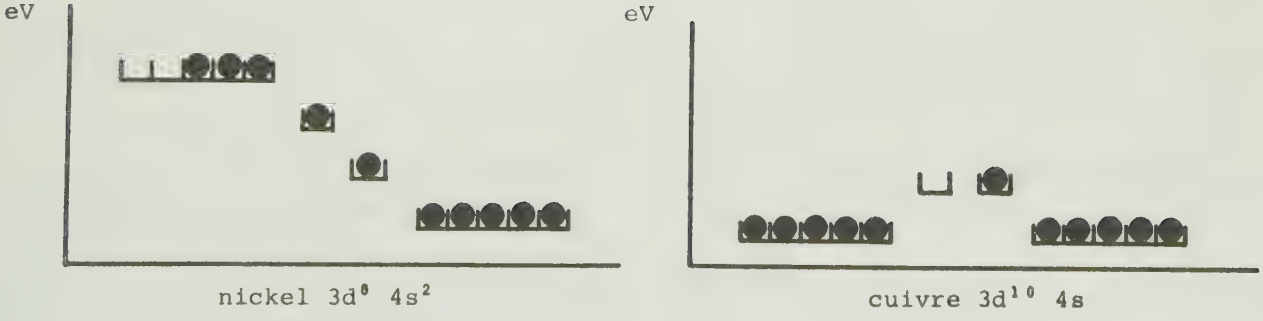


FIGURE III.18

Signalons enfin que le point de Curie du Nickel est à 358°C et que la courbe de sa résistance électrique en fonction de la température présente une décroissance rapide au dessous de 358°C. On dit couramment que la disparition de l'aimantation spontanée entraîne une augmentation de la résistance électrique.

Ceci étant, la résistance de l'alliage peut s'écrire

$$\rho = \rho_o + \rho_T$$

ρ_T étant due à la vibration thermique des atomes comme pour un métal pur, et ρ_o étant due à l'existence des imperfections de réseau.

L'alliage Cu-Ni étant totalement désordonné, supposons avec NORDHEIM [38] que sa structure reste inchangée quelle que soit la composition et raisonnons en utilisant l'approximation du cristal virtuel.

Deux sortes d'atomes Cu et Ni sont présents dans le rapport x :(1-x). Dans le voisinage (r) de chaque atome les potentiels sont respectivement $V_{Cu}(r)$ et $V_{Ni}(r)$. D'après la théorie, si un électron se déplace librement dans un potentiel périodique par contre il est diffusé par une impureté ou toute déviation de périodicité, avec une probabilité d'autant plus grande que cet écart de périodicité est plus grand.

Suivant NORDHEIM, le potentiel périodique qui s'approche le plus près du potentiel réel est

$$V = (1 - x)\, V_{Ni} + x\, V_{Cu}$$

La différence entre V et le potentiel du nickel pour chaque atome de nickel est

$$V - V_{Ni} = x\,(V_{Cu} - V_{Ni}) = x\,\Delta V$$

et pour chaque atome de Cu

$$V - V_{Cu} = (1 - x)\,\Delta V$$

La probabilité par unité de temps qu'un électron soit diffusé par un atome quelconque de cuivre est proportionnelle à $|1 - x|^2\ |U|^2$

$$U = \int \psi_k^*,\ \Delta V\ \psi_k\ d\tau$$

et par un atome de nickel

$$x^2\ |U|^2$$

Puisqu'il y a x atomes de Cu et (1 - x) de Ni, la probabilité totale de diffusion sera proportionnelle à

$$|x\,(1 - x)^2 + (1 - x)\,x^2|\ |U|^2 = x\,(1 - x)\ |U|^2$$

Donc on peut écrire qu'au zéro absolu

$$\rho_o = \text{constante } x\ (1 - x)$$

Si l'on admet que le nombre d'électrons libres reste constant et la structure cristalline inchangée, on obtient donc une courbe pour ρ_o ayant l'allure de (I)(Fig.III.20).

Mais dans le cas où l'alliage comporte un ferromagnétique comme le nickel où la bande d est incomplète (contrairement à celle du cuivre) jusqu'à des pourcentages de cuivre d'environ 60 %, la situation se complique, la probabilité de diffusion par des atomes de Ni va être plus grande que pour des atomes de cuivre. En plus des transitions s-s, il faut donc tenir compte des transitions s-d dues au nickel.

Appelons $N(E_\zeta)$ la densité d'états dans la bande d. La probabilité de transition d'électrons est proportionnelle à la densité d'état dans l'état final. (E_ζ est l'énergie maximale). Pour (1 - x) atomes de nickel, la probabilité de transition d'un état s à un état d sera par conséquent

$$(1 - x)\ x^2\ N(E_\zeta)\ \left| \int \psi_d\ \Delta V\ \psi_s\ d\tau \right|^2$$

Si l'on prend pour N(E) la même valeur que celle donnée par l'étude de la variation de la susceptibilité magnétique avec x, on peut écrire

$$N(E) = \text{const.}\ (p - x)^2 \quad \text{avec } p \simeq 0{,}6$$

Donc nous voyons que la résistance due aux transitions d'électrons dans la couche d du nickel sera proportionnelle à

$$(1 - x)\ x^2\ (p - x)^2. \quad \text{Soit } \alpha(1 - x)\ x^2\ (p - x)^2$$

Si l'on ajoute le résultat précédent concernant les transitions s-s on obtient une résistance totale proportionnelle à

$$\alpha(1 - x)\ x^2\ (p - x)^2 + \beta x\ (1 - x)$$

α et β sont des constantes.

La courbe expérimentale (Fig.III.19) obtenue en fonction du pourcentage peut s'expliquer par cette théorie (Fig.III.20).

La courbe I (fig.III.20) représente la variation $\beta x\ (1 - x)$ correspondant aux transitions s-s.

La courbe II, la fonction $\alpha\ (1 - x)\ x^2\ (0{,}6 - x)^2$ due aux transitions s-d.

La courbe III totalise I et un multiple de II.

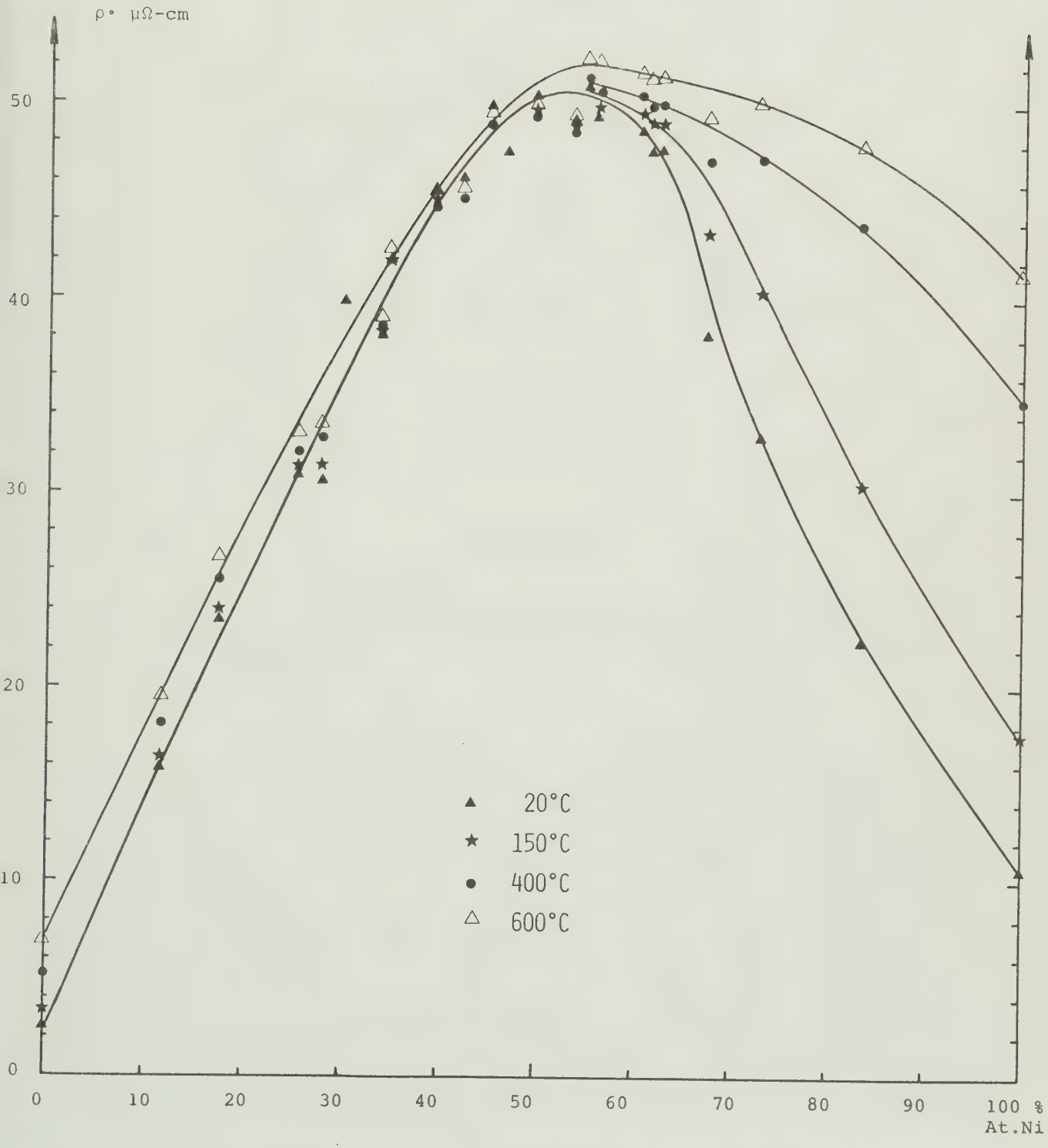


FIGURE III.19

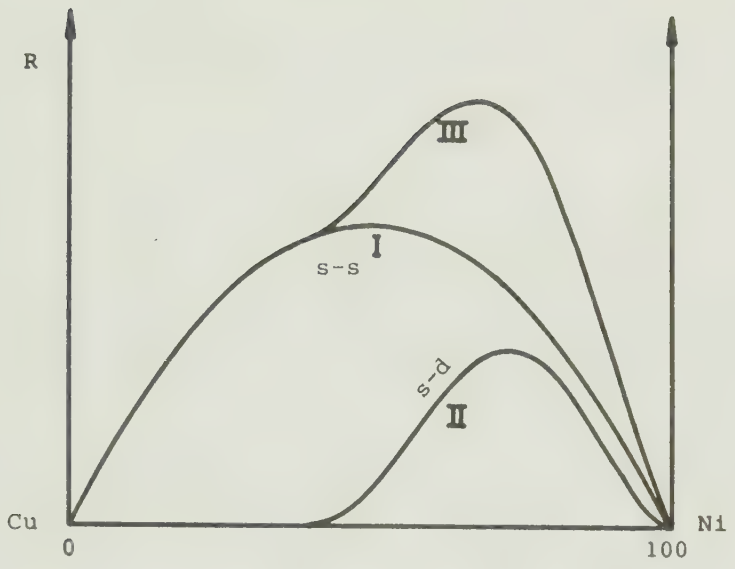


FIGURE III.20

La courbe expérimentale (Fig.III.19), que l'on peut comparer à la courbe théorique, montre que l'effet des couches d n'augmente pas la résistance d'un facteur supérieur à 2.

II.

Les facteurs qui déterminent la probabilité de collision sont très complexes, mais on sait que la probabilité pour qu'un électron soit projeté dans un état donné est d'autant plus grande que la *valeur de la courbe* N(E) *de cet état est plus élevée.* Pour un métal de transition, la conductivité est due principalement aux électrons du type s. Par collisions ces électrons sont projetés dans d'autres états analogues. Mais en plus de ces transformations s-s, il peut arriver qu'un électron soit projeté dans un état dérivé des états d des atomes libres. Or la courbe N(E) relative à la bande d (et c'est bien le cas du nickel) est beaucoup plus élevée que celle de la bande s, ce qui signifie qu'il existe une probabilité élevée pour que l'électron subisse une transformation qui le fera passer d'un état s à un état du type d. C'est d'ailleurs à ce genre de transformation que l'on attribue la résistance électrique élevée des éléments de transition.

Appelons τ le temps de relaxation (temps séparant deux collisions)

n le nombre d'électrons par unité de volume

μ la masse effective de l'électron.

A partir de la théorie de Lorentz pour la conductibilité

$$\sigma = \frac{ne^2}{\mu} \tau$$

$1/\tau$ est proportionnel à T et à N(E) à la surface de Fermi.

Les électrons s et d peuvent être considérés comme des électrons de conductibilité avec $\mu_s = \mu_o$ (masse au repos) pour les électrons s.

D'autre part, $\mu_d >> \mu_o$. Les électrons d sont beaucoup plus lents que les électrons s.

La conductivité d'un métal de transition sera donc

$$\sigma = \frac{n_s e^2}{\mu_s} \tau_s + \frac{n_d e^2}{\mu_d} \tau_d$$

Pour le nickel, $n_s = 0{,}6\ N_a$ où N_a est le nombre d'atomes par unité de volume. De plus τ_s et τ_d sont du même ordre de grandeur.

On peut donc dire que la conductivité est entièrement due aux électrons s. Or les probabilités de transition pour les deux processus s-s et s-d sont proportionnelles aux densités d'état $N_s(E)$ et $N_d(E)$ avec $N_d >> N_s$.

Donc, les transitions s-d sont les plus importantes et seules dans le cuivre les transitions s-s sont possibles.

On pose $1/\tau_s = P$, P : probabilité de diffusion s-s ou s-d.

Le calcul des probabilités de diffusion a été conduit par MOTT [39] qui a d'abord établi théoriquement que

$$P = \frac{1}{\tau_s} \simeq N_d(E_\zeta)$$

D'ailleurs la densité d'états N(E) est

$$N(E) = \frac{4\pi}{h^3} (2\mu)^3 E^{1/2}$$

De sorte qu'au voisinage du sommet E_o, nous avons

$$N_d(E) = A (E_o - E)^{1/2} \qquad (1)$$

A, est une constante en général supérieure à l'unité et dépendant de la distance des atomes.

On en déduit le nombre de trous positifs par unité de volume atomique

$$n = 2 \int_{E_\zeta}^{E_o} N(E)\, dE = \frac{4\,A}{3} (E_o - E_\zeta)^{3/2} \qquad (2)$$

Pour $E = E_\zeta$ (sur la surface de Fermi) (1) et (2) donnent

$$N_d(E_\zeta) = C\, n^{1/3}$$

Près du sommet de la bande d la valeur de $N_d(E_\zeta)$ est proportionnelle à la racine cubique du nombre de trous dans la bande d.

Ceci étant, lorsque la température s'élève, la densité d'états $N_d(E)$ dans la bande d dans lesquels les électrons s peuvent effectuer des transitions peut évidemment varier. En effet $N_d(E)$ décroît avec l'accroissement d'énergie.

Par conséquent, les possibilités de diffusion s-d diminueront avec l'augmentation de T à chaque valeur de E.

MOTT a calculé ϕ, rapport du temps de relaxation des électrons de conduction avec et sans variation de température (de l'ordre de kT) de la distribution de Fermi pour différentes valeurs de T/T_o. T_o est défini par la relation $kT_o = E_o - E_{\zeta o}$ où $E_{\zeta o}$ est l'énergie de Fermi pour $T = 0$; (T_o porte le nom de température de dégénérescence de la couche d).

Pour le nickel pur, T_o est voisin de 2 000°K.

D'autre part, quand les trous de la bande d se remplissent progressivement du fait de l'addition d'atomes de cuivre, la valeur de T_o donnée par la relation précédente décroît et s'annule lorsque la bande est pleine, c'est à dire pour 60 % d'atomes de cuivre (ζ_o croît avec le remplissage de la couche d).

La partie de la résistance due à T s'écrit d'après MOTT

$$\rho_T = \text{constante } T\,(1 + \delta T)\left|1 - \frac{\pi^2}{6}\frac{T^2}{T_o^2}\right| \quad \text{avec } T \ll T_o$$

Le coefficient δ est voisin de 10^{-4} de telle sorte que seule sera à considérer pour l'intervalle de température qui nous intéresse, l'expression

$$\rho_T = \text{Cte } T\phi \quad \text{avec } \phi = 1 - \frac{\pi^2}{6}\left(\frac{T}{T_o}\right)^2$$

ϕ, représente la contribution des transitions s-d à la résistivité.

L'expression générale de la résistance

$$\rho = \rho_o + T\phi$$

nous donne pour le coefficient de température

$$\alpha = \frac{1}{\rho}\frac{d\rho}{dT} = \frac{1}{T} + \frac{1}{\phi}\frac{d\phi}{dT}$$

$$\alpha = \frac{1}{T} - T\,\frac{\pi^2}{3T_o^2}\,\frac{1}{1-\frac{\pi^2}{6}\,\frac{T^2}{T_o^2}}$$

Ce coefficient de température s'annule pour

$$T = \frac{\sqrt{2}}{\pi}\,T_o$$

ce qui pour une température ambiante T = 293°K donne

$$T_o \simeq 656°K \qquad t_o = 383°C$$

α est positif pour

$$T_o > \frac{\pi}{\sqrt{2}}\,T$$

et tend vers $\frac{1}{T}$ si T_o croît.

α est négatif entre

$$T_o = \frac{\pi}{\sqrt{2}}\,T$$

et la valeur

$$\frac{\pi}{\sqrt{6}}\,T$$

pour laquelle il subit une discontinuité.

La courbe de la figure (III.13) qui donne à la température ambiante la variation du coefficient de température en fonction du pourcentage d'après les résultats expérimentaux indique bien l'existence d'un changement de signe pour un pourcentage de nickel d'environ 55 % à la température ambiante T = 293°C, ce qui d'après le calcul correspond à T_o = 656°K.

D'autre part, le remplissage de la couche d est complet pour *environ* 60 % d'atomes de cuivre. Cependant, ce cas pour lequel $T_o \to 0$ et $\frac{d\alpha}{dT_o} \to 0$ est difficile à bien interpréter car nous avons supposé $T < T_o$.

Toujours est-il que c'est seulement à partir des environs de 40 % jusqu'à 100 % de nickel qu'interviennent les transitions s-d. Nettement au dessous de 40 %, seules existent les transitions s-s puisque les couches 3d sont complètes.

Les études de magnétisme sur l'alliage Cu-Ni, nous font connaître la valeur du point de Curie correspondant à chaque pourcentage de Cu. Il se trouve que pour la proportion de 70 % de nickel le point de Curie est à la température ambiante soit 293°K.

Donc de 40 % à 70 % de nickel, les dépôts se trouvent tous au dessus du point de Curie avec un paramagnétisme croissant dans le même sens. Par contre, au dessus de 70 % de nickel jusqu'à 100 %, les alliages sont ferromagnétiques avec des points de Curie qui croissent de 293°K à 631°K.

De 40 % à 100 % de nickel, interviennent à la fois les transitions s-s et s-d qui font l'objet des calculs. Mais au dessus de 70 % de nickel, n'interviennent avec les transitions s-s, que la moitié des transitions s-d puisque seule la moitié des électrons s (de spins antiparallèles) peuvent subir ces transitions. Ceci se traduit par une augmentation du coefficient de température provenant d'une chute de résistance électrique due au ferromagnétisme.

Il est instructif de calculer les valeurs de α en fonction de la variable T_o, c'est à dire en fonction de la proportion d'atomes de nickel pour chaque pourcentage.

L'expression

$$kT_o = E_o - E_{\zeta o}$$

tend vers zéro ($T_o = 0$) quand la proportion d'atomes de cuivre est voisine de 60 %

Pour T donné (avec $T << T_o$), on peut dresser le tableau suivant où figure aussi ρT_o (fig. III.21)

$\frac{T_o^2}{T^2}$	$\frac{\pi^2}{6}$	$\frac{3\pi^2}{12}$	$\frac{4\pi^2}{12}$	$\frac{3\pi^2}{6}$	$\frac{4\pi^2}{6}$	$\frac{6\pi^2}{6}$	$\frac{12\pi^2}{6}$
α	$-\infty$	$-\frac{3}{T}$	$-\frac{1}{T}$	0	$+\frac{1}{3T}$	$+\frac{3}{5T}$	$\frac{1}{T}$
$\frac{\rho T_o}{cte}$	0 ↗	$\frac{T}{3}$ ↗	$\frac{T}{2}$ ↗	$\frac{2T}{3}$ ↗	$\frac{3T}{4}$ ↗	$\frac{5T}{6}$ ↗	$\frac{11T}{12}$ ↗ T

Enfin le calcul de $\frac{d\alpha}{dT}$, toujours négatif, montre qu'à T_o constant (pourcentage donné), α décroît quand T croît. Le point d'intersection de la courbe α avec l'axe des abscisses se déplace vers la gauche en même temps que la courbe d entre 40 % et 100 % de nickel s'aplatit sur les abscisses. Ce phénomène est particulièrement net au dessus de 400°C (Figures III.13 et III.19).

Par contre l'élévation de température laisse pratiquement inchangée la courbe α entre 0 et 40 % de nickel (transitions s-s. Bande remplie).

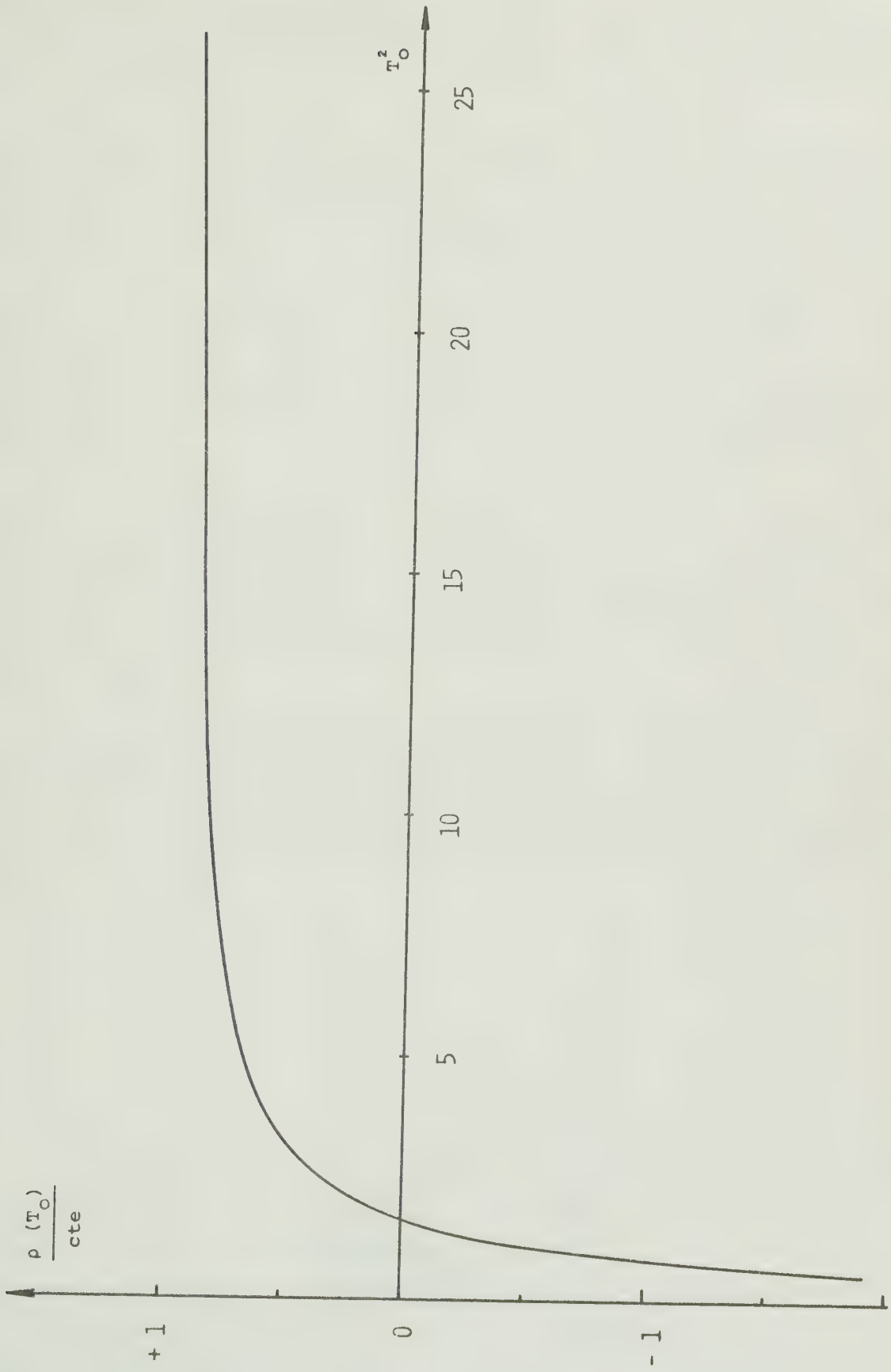


FIGURE III.21

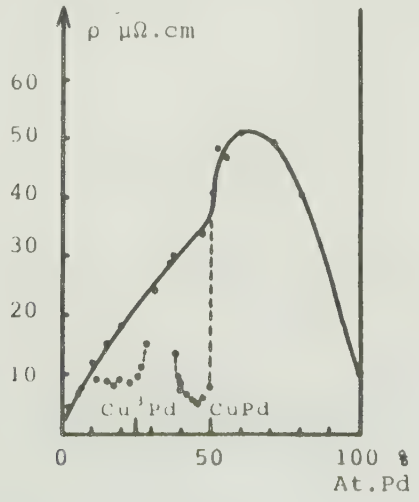
L'atome de cuivre (Z = 29) comporte un électron de plus que celui de nickel (Z = 28). Par conséquent, en première approximation quand un atome de nickel est remplacé par un atome de cuivre, le réseau est inaltéré sauf qu'un électron supplémentaire est introduit (les rayons atomiques r_{Ni} = 1,38 Å et r_{Cu} = 1,41 sont extrèmement voisins).

Il est évident que ces électrons iront remplir la bande d du nickel tant qu'elle comportera des places vacantes parce que dans cette bande la densité des états libres est beaucoup plus grande que dans la bande s. Ceci continuera jusqu'à ce que toute la bande d soit remplie ce qui correspond à 0,6 électron par atome ou encore, pour l'alliage Cu-Ni à 60 % de cuivre.

La contribution du nickel à la valence électronique de l'alliage est nulle : sa formule électronique, $3d^8\ 4s^2$ montre bien que s'il peut céder deux électrons, il peut en recevoir deux pour remplir la couche d. C'est la raison pour laquelle dans la constitution de l'alliage les métallurgistes attribuent au nickel la valence zéro [39][41]. Sa contribution à la valence électronique de l'alliage est nulle en moyenne.

D'ailleurs, on peut s'attendre à ce que les alliages avec plus de 60 % de cuivre soient franchement paramagnétiques ; ce qui est effectivement le cas [39] probablement parce qu'ils comportent de petites traces de nickel non dissous. Les courbes de la figure III.13 indiquent bien que ce défaut de solubilité vers 20 % de Ni, qui se traduit par une inflexion très nette de la courbe α = fonction de la concentration à la température ambiante, disparaît rapidement quand croît la température.

Enfin l'examen de la courbe de résistivité en fonction des concentrations quelle que soit la température ne permet pas de constater la présence d'une surstructure du type Cu^3Ni analogue à celle que présente dans certaines conditions l'alliage cuivre-palladium qui révèle la surstructure Cu^3Pd pour des conditions définies de température de recuit et de refroidissement (figure ci-dessous, d'après GOLDSZTAUB).



CHAPITRE IV

ELASTORESISTANCE DU NICKEL PUR

ET DE L'ALLIAGE CUIVRE-NICKEL

Du fait de la présence du nickel, l'élastorésistance de l'alliage cuivre-nickel doit présenter, à partir d'un certain pourcentage de nickel, un comportement particulier lié étroitement aux phénomènes de magnétorésistance et de magnétostriction de ce ferromagnétique.

Ceci a été vérifié pour l'alliage massif par de nombreux travaux théoriques et expérimentaux [42][43][44][45][46][47]

Avant d'aborder l'étude de l'élastorésistance de l'alliage en couches minces, il nous a paru cependant indispensable de rappeler quelques propriétés de magnétorésistance et de magnétostriction du nickel massif.

1. MAGNETORESISTANCE

La théorie générale de la magnétorésistance est en accord avec les faits expérimentaux suivants :

- la variation de résistance est ordinairement un accroissement et est du même ordre de grandeur pour l'induction magnétique longitudinale ou pour l'induction transversale quoique un peu plus grande dans le dernier cas.

- elle suit une loi quadratique en fonction de l'induction pour de faibles valeurs de celle-ci, et généralement devient linéaire aux valeurs élevées.

Il y a peu de cas où cette variation est négative en dehors de celui ferromagnétiques et de leurs alliages.

Il est bien connu que la résistance électrique du nickel en l'absence d'induction magnétique croît d'une manière particulière avec la température. Différents auteurs, CABRERA et TORROJA [48], puis GERLACH et SCHNEIDERHAN [49], montrèrent qu'en addition à l'augmentation de résistance plus ou moins linéaire d'un métal normal avec la température, il y avait lieu de tenir compte d'une variation provenant de l'état magnétique du métal et due à son aimantation spontanée.

A très haute ou très basse température, la variation de résistance est linéaire avec la température mais au voisinage du point de Curie, l'aimantation spontanée varie rapidement. Il apparaît une déviation importante à la loi linéaire.

BORELIUS [50] a montré que ces variations peuvent être représentées par la loi

$$R_T = (R_N)_T + C\,(I^2_{\infty,O} - I^2_{O,T})$$

où R_T est la valeur observée à T°K, $(R_N)_T$, la résistance d'un métal normal à cette température, $I_{\infty,O}$ et $I_{O,T}$, l'aimantation spontanée par unité de volume à 0° et T°K respectivement.

Il résulte que le coefficient de température d'un ferromagnétique doit être considéré comme provenant du coefficient normal et d'un coefficient proportionnel au taux de variation de l'énergie d'aimantation spontanée par cm^3 (en laissant de côté l'effet des impuretés).

Comme $I_{(H,T)}$ est augmenté quand le ferromagnétique est placé dans une induction magnétique élevée (particulièrement dans la région du point de Curie), on doit donc observer des variations simultanées de résistance électrique et

$$\Delta R_T = C\,(I^2_{H,T} - I^2_{O,T})$$

Ce phénomène a été étudié par CABRERA [48], GERLACH [49], ENGLERT [51] POTTER [52], SCHARFF [53] et d'autres sur le fer et le nickel, qui à la température ambiante montrent une augmentation de résistance dans une induction longitudinale (parallèle au courant de mesure) et une diminution dans une induction transversale (perpendiculaire au courant de mesure) [54].

2. MAGNETOSTRICTION

La magnétorésistance d'un ferromagnétique sous tension est reliée étroitement à sa magnétostriction. Dans le cas du nickel, celle-ci est négative c'est à dire que l'aimantation spontanée d'un fil de nickel soumis à une tension, tend à se placer perpendiculairement au fil. Ceci ne produit aucune aimantation globale à cause de la compensation entre les domaines, cependant, puisque la magnétorésis-

tance ne dépend pas du signe de l'aimantation, elle produit le même effet qu'une aimantation transversale, c'est à dire une diminution de résistivité.

Les effets conjugués de la tension et de l'induction peuvent être expliqués qualitativement par la théorie des domaines. Les domaines d'orientation initialement répartie au hasard sont représentés en (a) (Fig.IV.1). Si on applique une tension σ du fait de la magnétostriction négative, on passe à la configuration (b), les aimantations étant réparties par moitié dans chaque sens, perpendiculairement à la tension.

La contribution de ces domaines à la résistivité est indépendante de leur sens. Donc, il en résulte bien une diminution de la résistivité. Lorsqu'une induction est appliquée ensuite suivant la tension, elle produit une rotation des domaines d'où une augmentation de la résistivité (c).

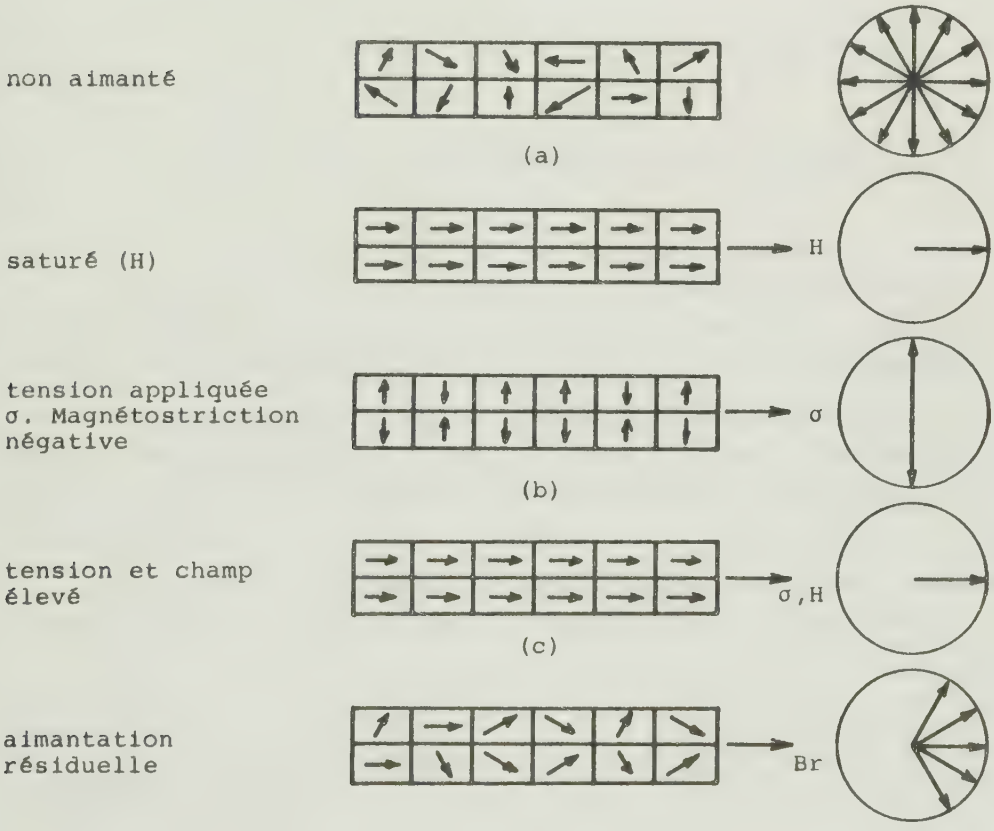


FIGURE IV.1

Remarque

Dans la plupart des matériaux, une petite tension σ produit une contrainte ε (dilatation) proportionnelle à σ suivant la loi de HOOKE

$$\varepsilon = \frac{\sigma}{E}$$

où le module d'Young E est constant.

Cependant, dans un matériau magnétique non aimanté, la tension produit une variation de la direction de l'aimantation locale qui s'accompagne d'une variation de longueur égale à la magnétostriction du matériau.

Par conséquent, quand une tension est appliquée à un matériau magnétique, l'allongement total de celui-ci est la somme de l'allongement normal et de l'allongement magnétostrictif. Le module d'Young variera donc avec l'importance de la contrainte et de l'intensité d'aimantation.

3. DEFINITIONS ET CONDITIONS EXPERIMENTALES

Lorsque l'on déforme un métal ou un semi-conducteur, on constate qu'il se produit une variation de la résistance de l'échantillon, qu'elle soit mesurée parallèlement ou perpendiculairement à la contrainte principale appliquée.

Si la déformation est suffisamment petite pour qu'on reste à l'intérieur du domaine élastique, les variations relatives de résistance sont en général proportionnelles aux variations relatives des dimensions de l'échantillon et ce phénomène est également réversible.

Ce sont des mesures de ce type que nous avons réalisées sur des couches de cuivre, de nickel ainsi que sur l'alliage de ces deux métaux.

3.1. Coefficients de jauge

Soient L, ℓ et s, les longueur, largeur et épaisseur de la couche à laquelle on applique la déformation. ($L = 10$ mm, $\ell = 0{,}3$ mm, $330\ \text{Å} < s < 1800\ \text{Å}$)

La résistance R du dépôt est toujours mesurée parallèlement à la longueur L.

Les coefficients d'extensométrie, ou coefficients de jauge, ou coefficients d'élastorésistance, longitudinaux et transversaux, sont définis de la façon suivante

Coefficient d'extensométrie longitudinal

$$\alpha = \frac{\Delta R/R}{\Delta L/L} \qquad (1)$$

contrainte principale ΔL parallèle au courant de mesure

Coefficient d'extensométrie transversal

$$\beta = \frac{\Delta R/R}{\Delta \ell/\ell} \qquad (2)$$

contrainte principale $\Delta \ell$ perpendiculaire au courant de mesure

Pour ces deux phénomènes que nous appellerons respectivement *effet longitudinal* et *effet transversal*, les écarts relatifs de résistance mesurés, découlent donc d'un allongement d'une des dimensions du dépôt (L ou ℓ) et des variations des deux autres dimensions.

Dans le cas de l'effet longitudinal, si ΔL est l'allongement appliqué à la couche avec le banc d'extensométrie

$$\frac{\Delta \ell}{\ell} = - \eta_B \frac{\Delta L}{L} \qquad \frac{\Delta s}{s} = - \eta \frac{\Delta L}{L} \qquad (3)$$

où $\eta_B = 0,29$ et η sont respectivement les coefficients de Poisson de la barre sur laquelle est collée la couche, et celui du métal de la couche que nous prendrons, faute de données supplémentaires égal à celui du métal massif : $\eta = 0,35$ pour le cuivre, et 0,3 pour le nickel.

Dans le cas de l'effet transversal

$$\frac{\Delta L}{L} = - \eta_B \frac{\Delta \ell}{\ell} \qquad \frac{\Delta s}{s} = - \eta \frac{\Delta \ell}{\ell} \qquad (4)$$

On peut également définir les coefficients d'extensométrie intrinsèques k_L, k_T et k_s, qui relient les variations relatives de résistance aux variations relatives des dimensions de l'échantillon, c'est à dire qu'on peut écrire

$$\frac{\Delta R}{R} = k_L \frac{\Delta L}{L} + k_T \frac{\Delta \ell}{\ell} + k_s \frac{\Delta s}{s} \qquad (5)$$

Les déformations Δs étant perpendiculaires au courant de mesure,

on peut prendre $k_s = k_T$

$$\frac{\Delta R}{R} = k_L \frac{\Delta L}{L} + k_T \frac{\Delta \ell}{\ell} + k_T \frac{\Delta s}{s} \qquad (6)$$

A partir des équations (1) à (4), on peut calculer k_L et k_T

$$k_L = \frac{(1 - \eta)\alpha + (\eta + \eta_B)\beta}{1 - \eta - (\eta + \eta_B)\,\eta_B} \qquad (7)$$

$$k_T = \frac{\alpha\,\eta_B + \beta}{1 - \eta - (\eta + \eta_B)\,\eta_B} \qquad (8)$$

3.2. Influence de la déformation d'un métal sur sa résistance à l'intérieur du domaine élastique

Considérons un échantillon parallélipipédique de dimensions L, ℓ et s. Sa résistance R, vaut

$$R = \rho \frac{L}{\ell . s}$$

c'est à dire que

$$\frac{dR}{R} = \frac{dL}{L} - \frac{d\ell}{\ell} - \frac{ds}{s} + \frac{d\rho}{\rho}$$

Si η est le coefficient de Poisson de ce métal

$$\frac{dR}{R} = \frac{dL}{L} + 2\,\eta \frac{dL}{L} + \frac{d\rho}{\rho}$$

Le coefficient de jauge α peut donc s'écrire

$$\alpha = \frac{\Delta R/R}{\Delta L/L} = (1 + 2\eta) + \frac{\Delta\rho/\rho}{\Delta L/L}$$

α se compose donc de deux termes : $(1 + 2\,\eta)$ qui est un facteur purement géométrique et $\frac{\Delta\rho/\rho}{\Delta L/L}$ qui est dû à la modification de la résistivité sous l'action de la déformation.

Dans le cas d'un dépôt collé sur un support

$$\alpha = (1 + \eta + \eta_B) + \frac{\Delta\rho\ \rho}{\Delta L/L}$$

Pour l'effet transversal, on obtient

$$\beta = -1 + \frac{\Delta\rho/\rho}{\Delta\ell/\ell}$$

ou dans le cas d'une couche collée

$$\beta = -1 + (\eta - \eta_B) + \frac{d\rho/\rho}{d\ell/\ell}$$

Nous devons donc examiner l'influence de la déformation sur la résistivité.

3.3. Influence de la pression sur la résistivité d'un métal (55)(56)

L'application de pressions élevées (jusqu'à 600 kb - 6.10^{10} Pa) sur des métaux à température constante, modifie profondément leur résistivité. Malheureusement, la connaissance de ces phénomènes est beaucoup moins développée par exemple que l'effet de la température dont l'action résultante est pourtant du même ordre.

Pour la plupart des métaux, à la température ambiante, la résistivité décroît avec la pression, passe par un minimum pour certains (Na, K, 20 à 30 kb - 2 à 3.10^9 Pa), parfois suivi d'un maximum (Rb, 400 kb - 6.10^{10} Pa).

Certains maximums ou échelons existant dans la courbe donnant la variation de la résistance en fonction de la pression ont été attribués à des modifications de phases ou à des changements de configuration électronique.

Les maximums plus larges et moins abrupts seraient dûs à des processus umklapp, des modifications de la surface de Fermi et au changement du spectre de vibration du réseau.

C'est ce dernier effet que nous allons examiner parce qu'il conduit à une diminution de la résistivité intrinsèque ρ_T lorsque la pression augmente et que la plupart des métaux ont une résistivité croissante sous l'influence d'une traction.

En supposant que nos déformations soient dues à l'application d'une pression, pour provoquer dans le cas du cuivre une variation relative de volume de 10^{-3}, ce qui correspond à une variation de chacune des dimensions de l'ordre de $3{,}3.10^{-4}$, c'est à dire voisine des déformations maximales que nous appliquons à nos échantillons, il faut une pression de 1,4 K.Bar ($1{,}4.10^8$ Pa) qui est beaucoup plus faible que celles que nous avons indiquées précédemment.

La résistivité d'un métal comporte d'après la règle de Mathiessen, un terme ρ_o dû aux impuretés et aux défauts et un terme ρ_T, dû aux vibrations thermiques du réseau. Nous supposerons que ρ_o n'est pas modifié par la contrainte, ce qui est légitime puisque nous restons dans le domaine des déformations élastiques et que les phénomènes observés sont en général réversibles.

La résistivité peut s'exprimer en fonction du nombre effectif d'électrons n et de leur temps de relaxation τ

$$\rho_T = \frac{m}{n\ e^2\ \tau}$$

$$\frac{d\rho_T}{\rho_T} = -\frac{dn}{n} - \frac{d\tau}{\tau}$$

Il nous faut donc examiner l'influence de la contrainte sur le temps de relaxation des électrons et sur leur nombre effectif.

Considérons l'équation de GRUNEISEN BLOCH qui donne la variation de ρ_T en fonction de la température

$$\rho_T = \frac{C}{M\theta_r} \left(\frac{T}{\theta_r}\right)^5 \int_o^{\theta_r/T} \frac{z^5\ dz}{|\exp(z) - 1||1 - \exp(-z)|}$$

M : masse atomique du métal
C : est une constante
θ_r : est une température caractéristique pour la résistivité.

Posons

$$A = \frac{C}{4M} \quad \text{et} \quad G\left(\frac{\theta_r}{T}\right) = 4 \left(\frac{T}{\theta_r}\right)^4 \int_o^{\theta_r/T} \frac{z^5\ dz}{|\exp(z) - 1||1 - \exp(-z)|}$$

$$\rho_T = A \left(\frac{T}{\theta_r^2}\right) G\left(\frac{\theta_r}{T}\right)$$

A haute température, c'est à dire pour $T \geq \theta_r$

$$G\left(\frac{\theta_r}{T}\right) \to 1$$

donc

$$\rho_T = A.\ \frac{T}{\theta_r^2}$$

D'autre part, si on appelle X l'amplitude des vibrations du réseau

$$\overline{X}^2 = \frac{h}{4\pi^2 M k} \frac{T}{\theta^2} \qquad (9)$$

ou θ est la température caractéristique d'EINSTEIN

$$\rho_T = A \frac{4\pi^2 M k}{h^2} \cdot \frac{\theta^2}{\theta_r^2} \cdot \overline{X}^2$$

Le temps de relaxation τ est donc proportionnel à $1/\overline{X}^2$

Si on appelle V le volume de l'échantillon

$$\frac{d(\text{Log } \tau)}{d(\text{Log } V)} = - 2 \frac{d(\text{Log } X)}{d(\text{Log } V)}$$

D'après (9)

$$\frac{d(\text{Log } X)}{d(\text{Log } V)} = - \frac{d(\text{Log } \theta)}{d(\text{Log } V)}$$

Le second membre de cette équation est à rapprocher de la constante de Gruneisen

$$\gamma = - \frac{d(\text{Log } \theta_D)}{d(\text{Log } V)} = \frac{\alpha V_o}{\chi_o C_v}$$

α coefficient de dilatation volumique
V_o volume de 1 g de métal
χ_o compressibilité au zéro absolu
C_v chaleur spécifique à volume constant
θ_D température de Debye du métal

Pour le cuivre, d'après DUGDALE et GUGAN [57][58]

$$- \frac{d(\text{Log } \theta)}{d(\text{Log } V)} \simeq \gamma$$

donc

$$\frac{d(\text{Log } \tau)}{d(\text{Log } V)} = \frac{d\tau/\tau}{dV/V} = - 2 \gamma$$

d'autre part

$$\frac{dV}{V} = (1 - 2 \eta) \frac{dL}{L}$$

$$\frac{d\tau/\tau}{dL/L} = - 2 \gamma (1 - 2 \eta)$$

Evaluation de $\frac{dn/n}{dL/L}$

Le nombre effectif d'électrons est

$$n = \frac{8\pi}{3} \left(\frac{k}{2\pi}\right)^3 \frac{m}{\hbar^2 k} \frac{dE}{dk}$$

Pour un métal noble dont la première zone est à moitié remplie

$$E = \frac{\hbar^2}{2m} k^2$$

d'où

$$\frac{dE}{dk} = \frac{\hbar^2}{m} \cdot k$$

$$n = \frac{k^3}{3\pi^2}$$

Or, à une variation relative de volume $\left(\frac{\Delta V}{V}\right)_r$ dans le cristal, correspond une variation relative $\left(\frac{\Delta V}{V}\right)_k$, égale et de signe contraire dans l'espace réciproque.

Il en résulte que

$$\frac{dn}{n} = - \left(\frac{dV}{V}\right)_r$$

or

$$\frac{dV}{V} = (1 - 2\eta) \frac{dL}{L} \quad \text{donc} \quad \frac{dn}{n} = - (1 - 2\eta) \frac{dL}{L}$$

En tenant compte des variations du temps de relaxation et du nombre effectif d'électrons

$$\frac{d\rho/\rho}{dL/L} = 2\gamma (1 - 2\eta) + (1 - 2\eta)$$

$$\frac{dR/R}{dL/L} = (2\eta + 1) + 2\gamma (1 - 2\eta) + (1 - 2\eta)$$

$$\alpha = 2 + 2\gamma (1 - 2\eta)$$

$$\beta = (1 - 2\eta)(2\gamma + 1) - 1$$

3.4. Mode d'application des inductions

Nous avons vu précédemment que les phénomènes d'élastorésistance dans les ferromagnétiques devaient nécessairement être liés à l'état magnétique de ces matériaux. Aussi, afin de modifier cet état, nous avons été amenés à soumettre nos dépôts à des inductions.

Pour cela, nous avons utilisé deux méthodes,

1°) une paire de bobines de Helmoltz nous a fourni les inductions faibles appliquées *dans le plan* des dépôts avant l'application des déformations ou pour des mesures de magnétorésistance. L'induction au centre des bobines est proportionnelle au courant et vaut 0,0098 $T.A^{-1}$. Sa valeur maximale est de 0,063 T.

2°) pour les inductions appliquées *normalement au plan* des dépôts, nous avons utilisé un électroaimant dont l'entrefer a été réglé à 41 mm et où l'induction également proportionnelle au courant vaut : 0,047 $T.A^{-1}$.

L'induction maximale fournie dans cet entrefer avec l'alimentation dont nous disposons est de 0,75 T.

Ces inductions élevées sont nécessaires dans ce cas à cause de la valeur élevée du champ démagnétisant. En effet, une couche mince pouvant être assimilée à un ellipsoïde très aplati, ayant deux de ses axes dans le plan du dépôt, on peut considérer que le champ démagnétisant est nul pour une induction placée dans ce plan. Par contre, pour les inductions normales au plan de la couche, il est maximum et vaut

$$\vec{H}_d = 4\pi \vec{M}$$

Les inductions seront repérées par rapport à la déformation principale, c'est à dire celle qui est appliquée grâce au banc d'extensométrie : ΔL dans le cas de l'effet longitudinal et $\Delta \ell$ dans le cas de l'effet transversal.

Nous désignerons par *induction parallèle* une induction située dans le plan de la couche parallèlement à la déformation principale (cas 1 et 4, fig.IV.2). *Induction perpendiculaire*, correspondra toujours à une induction dans le plan du dépôt mais perpendiculaire à la contrainte principale (cas 2 et 5, fig. IV.2). Enfin, *induction normale* désignera le cas où elle est appliquée perpendiculairement au plan du dépôt (cas 3 et 6, fig. IV.2).

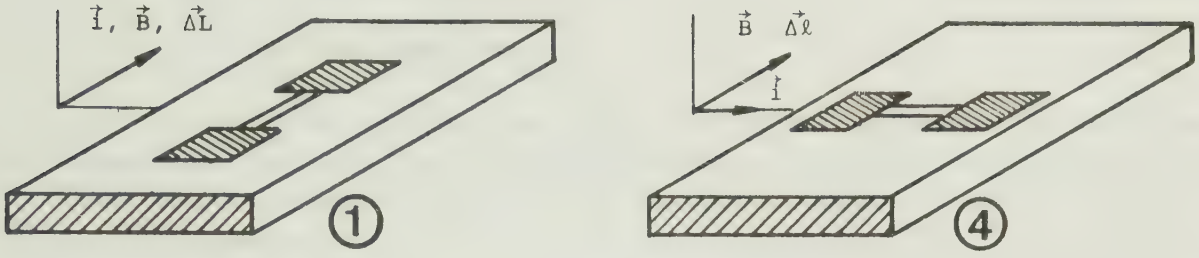
Sur la figure (IV.2), sont représentées les différentes positions relatives, de l'induction, de la contrainte principale appliquée avec le banc d'extensométrie et du courant de mesure des variations de résistance. Les sens indiqués pour $\vec{B}$ et $\vec{i}$ sont arbitraires, les phénomènes étudiés étant symétriques par rapport à ces deux grandeurs.

Pour les déformations principales, nous n'avons appliqué que des allongements à partir de la position de repos, notre banc se prêtant mal à l'application de compressions.

Enfin, les mesures d'extensométrie ont été effectuées *en dehors de toute induction magnétique*, c'est à dire que les inductions que nous mentionnerons par la suite ont toujours été appliquées avant les mesures.

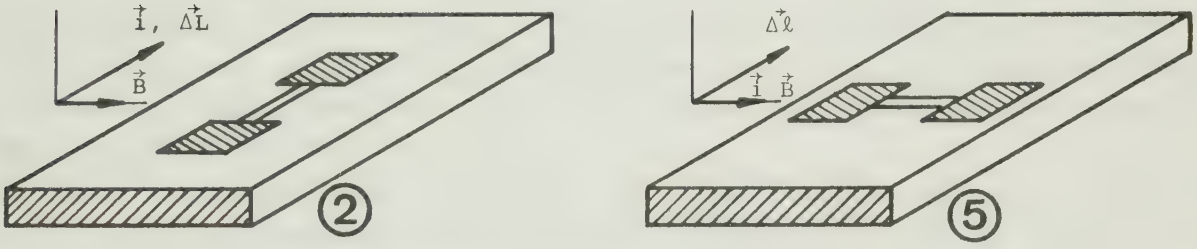
EFFET LONGITUDINAL

EFFET TRANSVERSAL



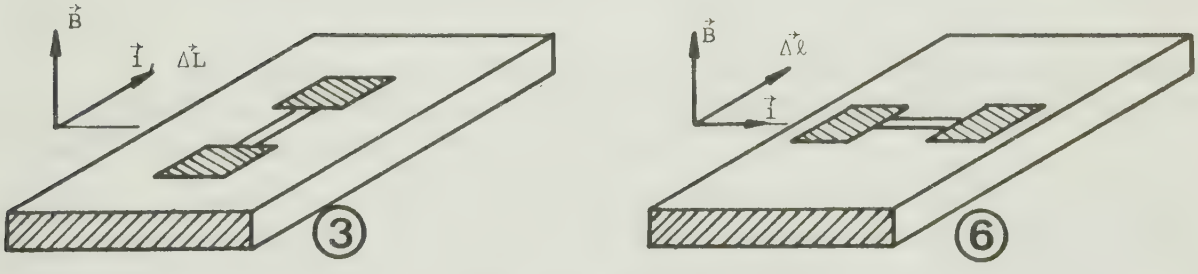
INDUCTION PARALLELE A LA DEFORMATION

B = 0,063 T



INDUCTION PERPENDICULAIRE A LA DEFORMATION

B = 0,063 T



INDUCTION NORMALE

B = 0,75 T

FIGURE IV.2

4. RESULTATS

4.1. Extensométrie d'un dépôt de nickel pur d'environ 1200 Å (65)

4.11. Comportement réversible

Le dépôt de nickel étant préparé selon les techniques exposées dans les chapitres I et II, nous avons relevé la courbe donnant les variations relatives $\Delta R/R$ de résistance en fonction des allongements relatifs $\Delta L/L$ ou $\Delta \ell/\ell$ d'une de ses dimensions.

Alors que pour la plupart des métaux on obtient dans ce cas une droite unique et réversible, ce phénomène n'est pas linéaire (55)(60)(61)(62)(59) pour le nickel et la courbe obtenue dépend de l'histoire magnétique de l'échantillon et des contraintes déjà subies par la couche.

Afin dans un premier temps d'éliminer ce dernier effet, les dépôts ont subi avant les mesures un ou plusieurs cycles de contrainte-relâchement d'amplitude identique à la contrainte maximale qu'ils auront à subir pendant la mesure. C'est ce que nous appellerons par la suite des *cycles de stabilisation*. Ils correspondent à une flèche maximale de 3 mm sur le banc d'extensométrie soit un allongement relatif de $4{,}6.10^{-4}$.

Le dépôt ayant été soumis à diverses inductions dans son plan ou normales ou même désaimanté par une induction alternative d'amplitude décroissante, nous avons mesuré après un cycle de stabilisation, les variations de $\Delta R/R$ en fonction des allongements relatifs dans le cas de l'effet longitudinal (Fig. IV. 3a) et transversal (Fig.IV.3 b).

On constate, surtout dans le cas de l'effet longitudinal des modifications très importantes liées au *traitement magnétique* préalablement appliqué au dépôt.

Ces courbes sont reproductibles à condition d'appliquer pour les obtenir des inductions suffisantes pour effacer l'histoire magnétique de l'échantillon (0,063 T dans le plan et 0,75 T normalement).

Pour l'effet longitudinal, les courbes extrêmes ($\perp$) et (//) fig.(IV. 3 a) correspondent à des inductions respectivement perpendiculaire et parallèle à la contrainte principale et nous avons étudié comment se faisait la transition entre ces deux courbes.

Ces résultats sont réunis sur la figure (IV.4) et les conditions de mesures ont été les suivantes

. Les inductions ont été appliquées exclusivement dans le plan du dépôt

. Les mesures ont été effectuées immédiatement après l'application des inductions, c'est à dire, qu'il n'y a pas eu de cycle de stabilisation

. Avant chaque cycle de mesure, qui comprend une traction, un relâchement, puis une nouvelle traction, nous avons appliqué sucessivement au dépôt

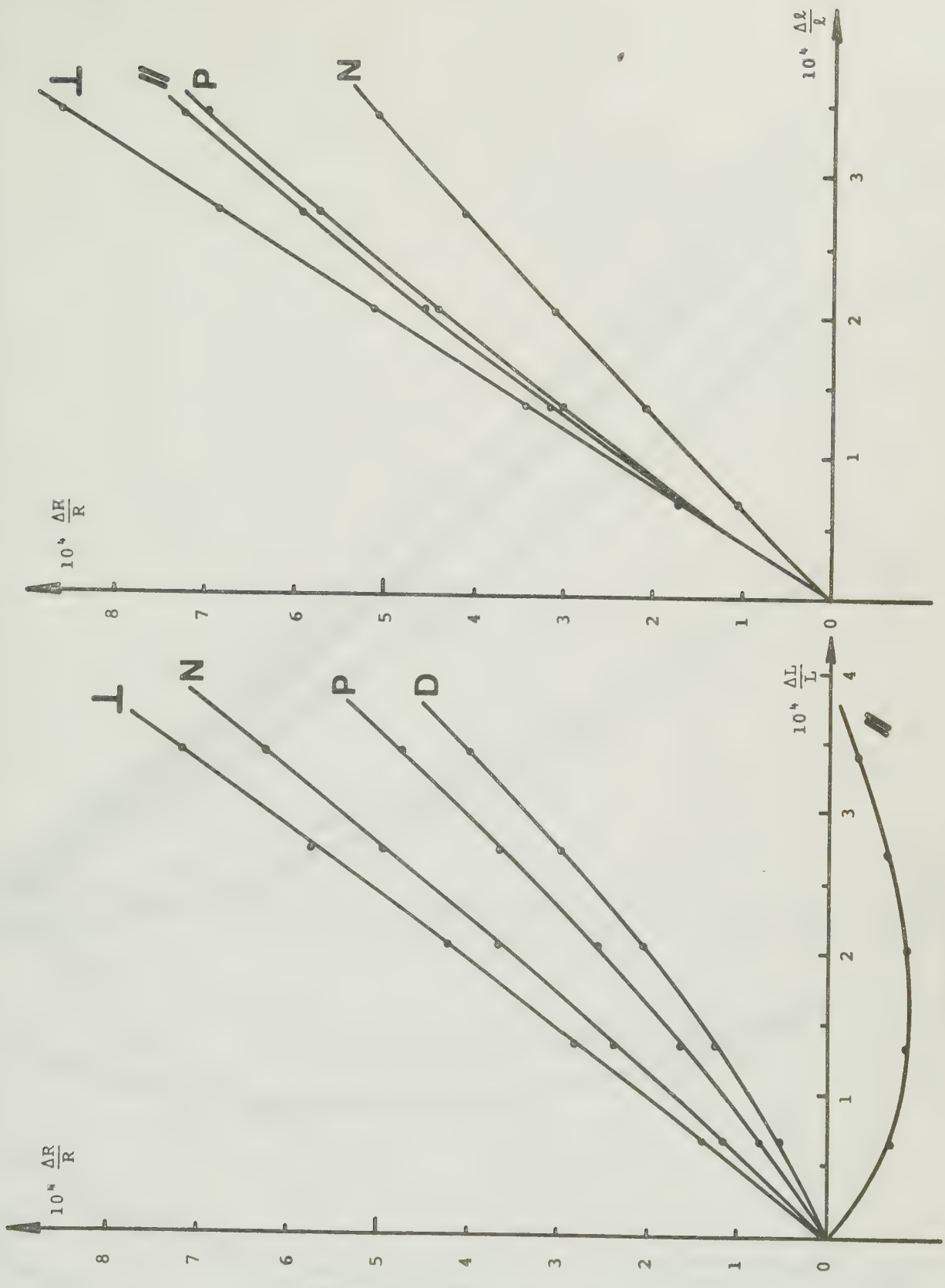


FIGURE IV.III. b

FIGURE IV.III. a

P : *courbe de première contrainte*

D : *couche désaimantée par une induction alternative d'amplitude décroissante*

N : *induction initiale de 0,75 T normale au plan de la couche*

// *et* ⊥ : *induction initiale de 0,063 T dans le plan de la couche respectivement parallèle et perpendiculaire à la contrainte*

FIGURE IV.3

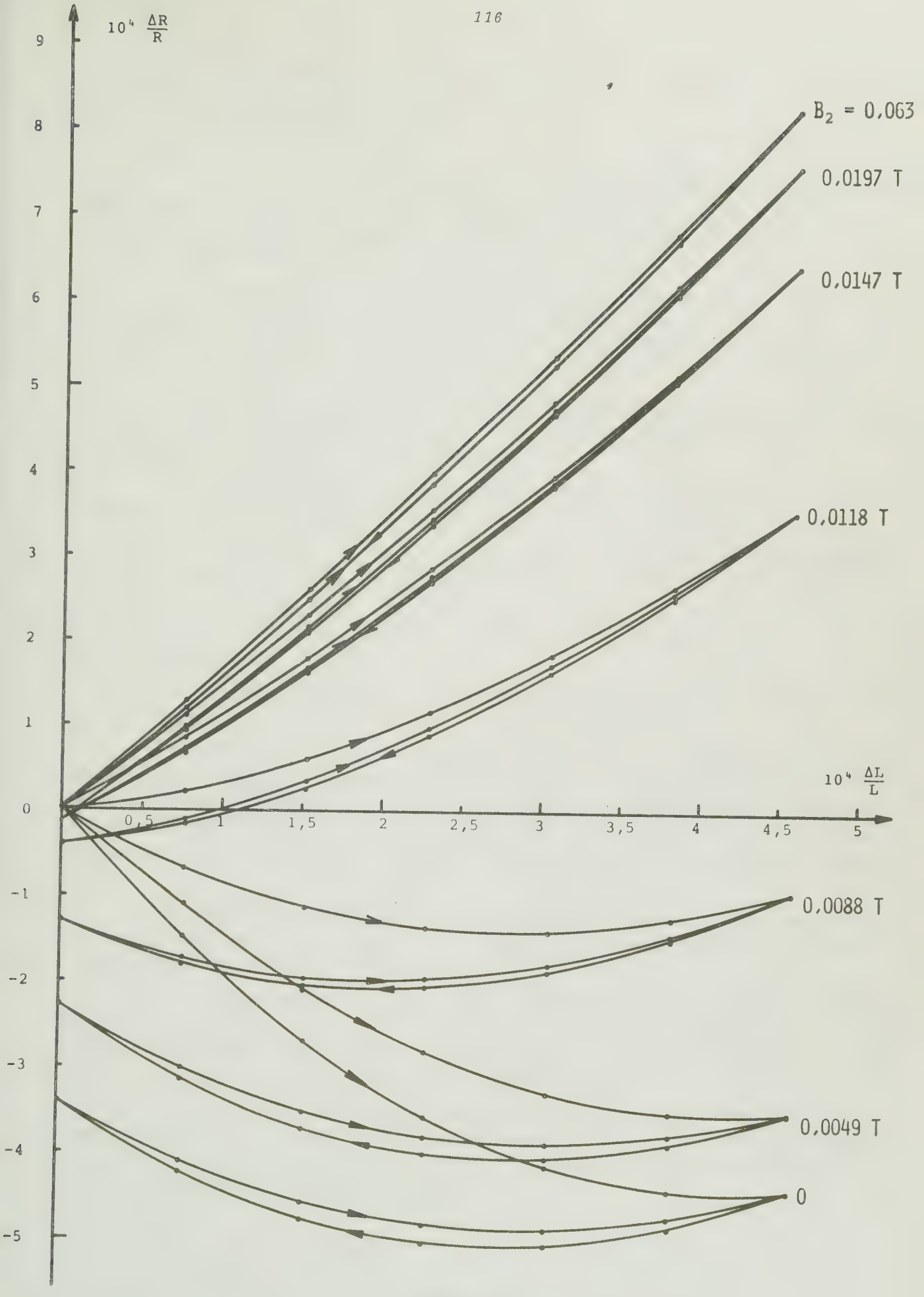

$10^4 \frac{\Delta R}{R}$
9
8
7
6
5
4
3
2
1
0
-1
-2
-3
-4
-5
B_2 = 0,063
0,0197 T
0,0147 T
0,0118 T
0,0088 T
0,0049 T
0
$10^4 \frac{\Delta L}{L}$
0,5
1
1,5
2
2,5
3
3,5
4
4,5
5

FIGURE IV.4

. une induction B_1 de 0,063 T parallèle à la contrainte ayant pour but de mettre la couche dans un état bien déterminé

. une induction B_2 variant de 0 à 0,063 T et perpendiculaire à B_1.

Les variations $\Delta R/R$ qui nous intéressent actuellement étant exclusivement celles qui sont dues à la contrainte, nous avons fait partir toutes les courbes de l'origine, négligeant par là les modifications de la résistance des dépôts par l'application des inductions.

On constate pour les valeurs de B_2 inférieures à 0,012 T, que la première traction appliquée à la couche provoque après retour à l'état initial, une variation irréversible négative $(\Delta R/R)_i$ de résistance. Nous examinerons plus loin ces effets irréversibles.

La première contrainte et le relâchement qui suit constituant un cycle de stabilisation, examinons d'abord les variations de résistance en fonction de la contrainte au cours de la seconde traction.

Pour cela, nous avons calculé le coefficient de jauge α le long des courbes précédentes. Ces résultats sont réunis sur la figure (IV.5).

. A induction constante α varie d'autant plus au cours d'un cycle d'allongement qu'on se rapproche du cas où l'induction initiale est parallèle à la contrainte ($B_2 = 0$)

. Inversement, si B_2 est > à 0,02 T, α varie beaucoup moins et tend vers 2 à la contrainte maximale.

. La courbe correspondant à $B_2 = 0,064$ T sur la figure (IV.5) est une limite et l'accroissement de B_2 ne modifie plus la valeur de α

Ceci signifie que la résultante dans le plan du dépôt de l'aimantation des domaines n'est pas exactement perpendiculaire à la contrainte mais que ceci pourrait être obtenu soit en augmentant la contrainte puisque toutes les courbes semblent tendre vers une même limite de l'ordre de 2, soit en effectuant les mesures d'extensométrie dans une induction perpendiculaire à la contrainte principale.

Dans ce cas, les effets dûs à la magnétostriction et à la magnétorésistance disparaitraient, le nickel se comportant alors sur le plan de l'extensométrie comme un métal non ferromagnétique.

Des mesures de ce type, faisant apparaître les variations de résistance dues aux effets de dimension et à la modification de la résistivité sous l'influence d'une déformation, devraient permettre par comparaison aux résultats précédents, d'isoler les effets d'origine magnétique.

Les résultats de la figure (IV.5), présentés différemment avec cette fois en paramètre la contrainte autour de laquelle a été mesuré α, font apparaître (Fig.IV.6) qu'il existe une valeur de l'induction (0,01 T) correspondant à un accroissement très rapide de ce coefficient.

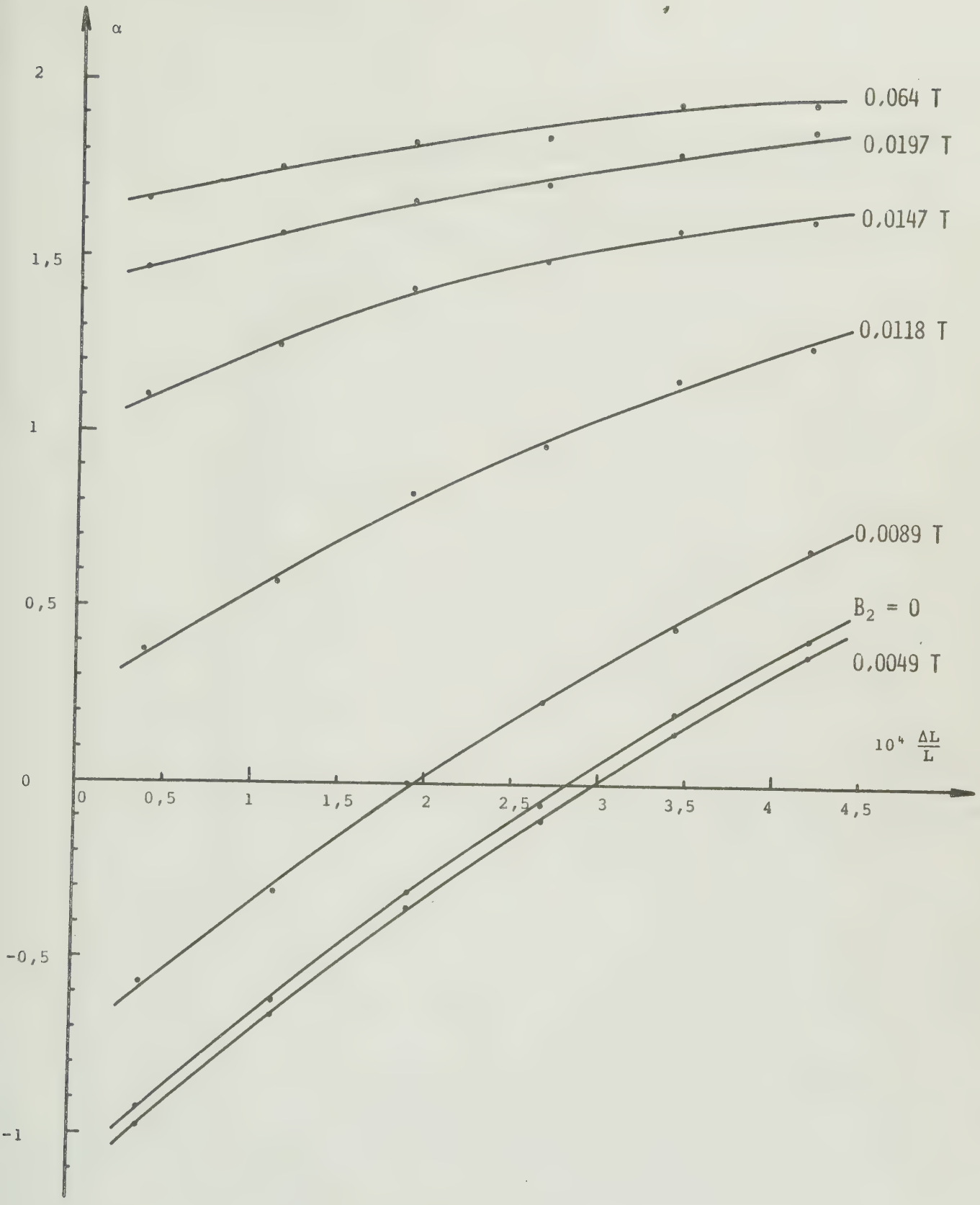

α
2
1,5
1
0,5
0
-0,5
-1
0,064 T
0,0197 T
0,0147 T
0,0118 T
0,0089 T
B2 = 0
0,0049 T
10⁴ ΔL/L
0
0,5
1
1,5
2
2,5
3
3,5
4
4,5

FIGURE IV.5

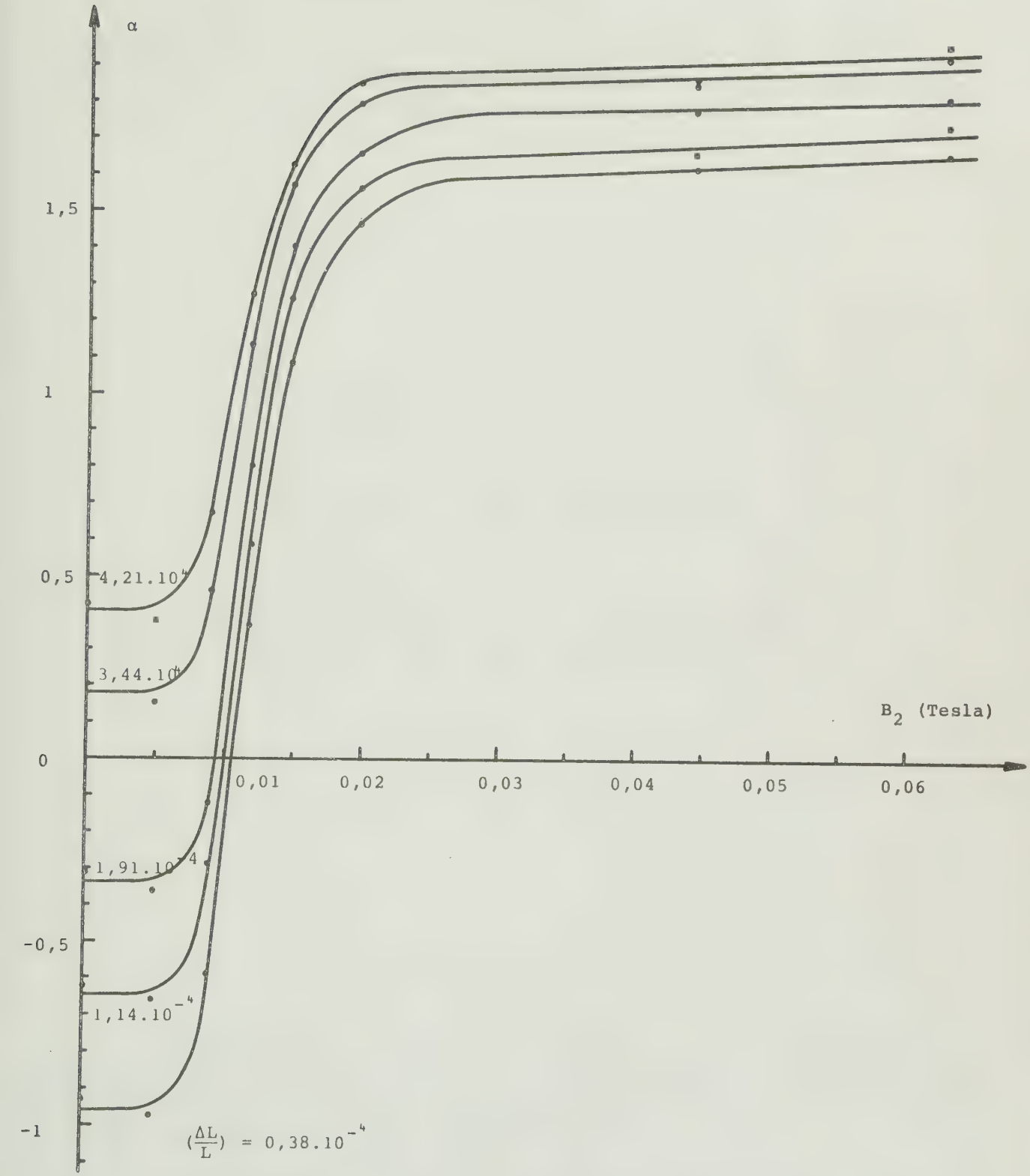

α
1,5
1
0,5
0
-0,5
-1
4,21.10⁻⁴
3,44.10⁻⁴
1,91.10⁻⁴
1,14.10⁻⁴
(ΔL/L) = 0,38.10⁻⁴
B2 (Tesla)
0,01
0,02
0,03
0,04
0,05
0,06

FIGURE IV.6

Ainsi que nous l'avons vérifié sur les courbes de magnétorésistance longitudinale ou transversale de nos dépôts (induction dans le plan), cette valeur particulière de B_2 correspond au champ coercitif de nos couches.

On obtient pour α et β des résultats analogues lorsque l'état initial ne correspond plus à une induction parallèle à la contrainte principale mais à un état désaimanté. La seule modification réside dans la valeur de ces deux coefficients pour les faibles inductions B_2 (Fig. IV.7)

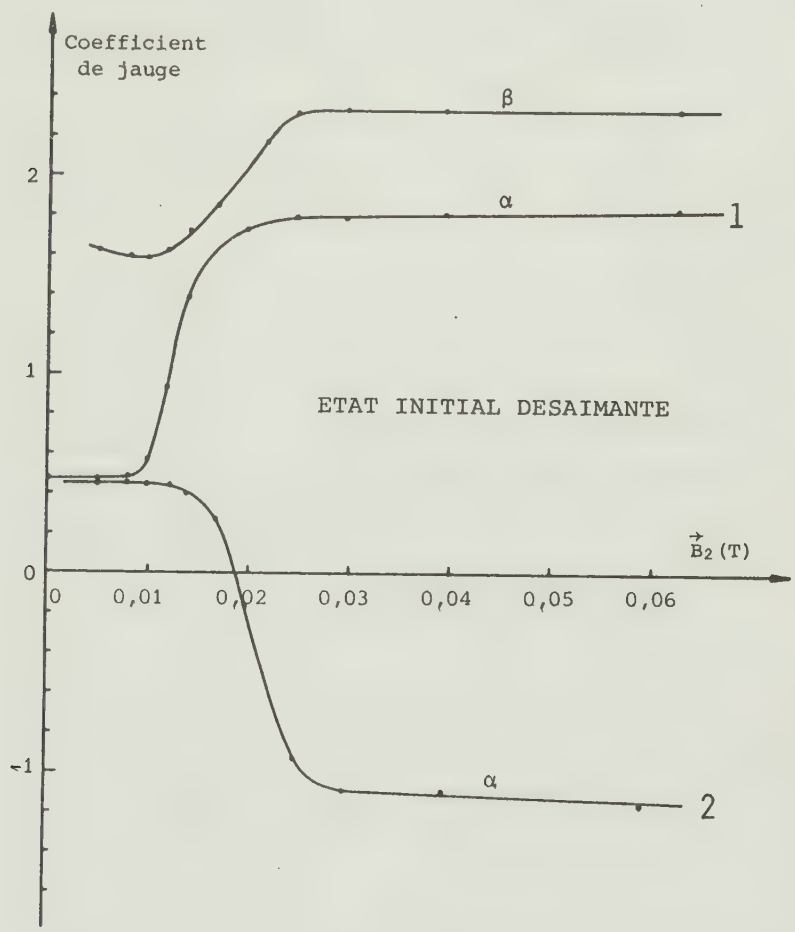


FIGURE IV.7

Enfin, lorsqu'on inverse les directions de B_1 et B_2 par rapport à ΔL c'est à dire que l'induction initiale B_1 est perpendiculaire et que B_2 est parallèle à la contrainte principale, on obtient pour α en fonction de B_2 , une courbe ayant même allure que dans le cas précédent (Fig.IV.8).

Il faut cependant des inductions légèrement plus élevées dans le second cas que dans le premier. Ceci est confirmé plus nettement lorsque partant d'un état initial désaimanté B_2 est soit perpendiculaire à la contrainte, (Fig. IV.7, courbe 1), soit parallèle (Fig.IV.7, courbe 2).

C'est encore dans ce second cas qu'il faut appliquer les inductions les plus élevées pour faire basculer la valeur de α.

Partant d'un état désaimanté, la composante dans le plan du dépôt de l'aimantation tourne donc plus facilement dans une direction perpendiculaire à la longueur des dépôts que dans la direction parallèle.

La projection dans le plan du dépôt d'un vecteur porté par la direction de facile aimantation doit donc avoir une composante plus importante dans le sens de la largeur de dépôt que dans celui de la longueur.

Ceci provient certainement d'un rapport L/ℓ = 33 qui doit entrainer une anisotropie des tensions dans le plan de la couche, les tensions les plus élevées ayant une direction parallèle au grand axe du dépôt.

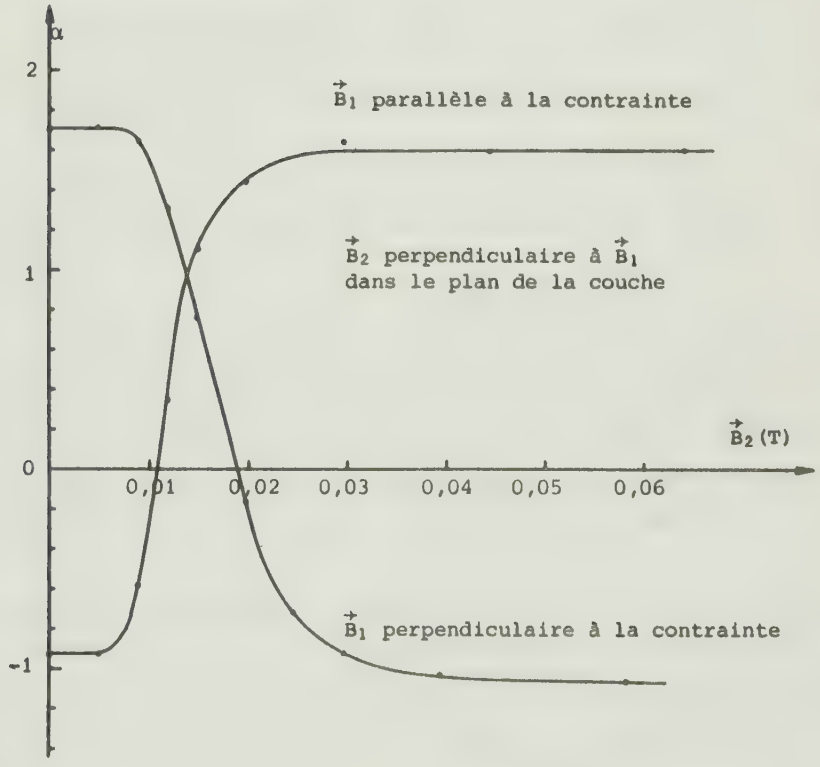


FIGURE IV.8

4.12. Effets irréversibles - Hystérésis

Nous avons vu sur la figure (IV.4) que le premier cycle de contrainte relâchement appliqué après que le dépôt ait été soumis à B_2 provoquait des modifications irréversibles de la résistance des couches. Ces transformations sont d'autant plus importantes que B_2 est faible.

Cet effet est donc maximum lorsque $B_2 = 0$, c'est à dire lorsque le film a été simplement soumis à une induction parallèle à la contrainte principale.

Lorsqu'on soumet le dépôt à deux inductions successives $B_1 = 0{,}063$ T et B_2 perpendiculaire à B_1 , comme dans l'étude précédente, la variation irréversible de résistance qui se produit au cours du premier cycle de contrainte appliqué, est, pour une élongation donnée, proportionnelle à B_2 (Fig.IV.9), jusqu'à une valeur limite de B_2 correspondant là encore au champ coercitif des dépôts mesuré dans leur plan. Au delà de cette valeur de B_2 , les évolutions irréversibles de la résistance deviennent négligeables.

D'autre part, pour une induction B_2 donnée, inférieure à la limite précédente $\left(\frac{\Delta R}{R}\right)_i$ dépend également de la contrainte appliquée.

Ceci est particulièrement visible sur la figure (IV.10) où une couche de 1200 Å soumise à une induction parallèle à la contrainte dans le cas de l'effet longitudinal, a subi trois cycles d'allongement OA, BCD et EFG, d'amplitude respective 1,53, 3,06 et $4.59.10^{-4}$.

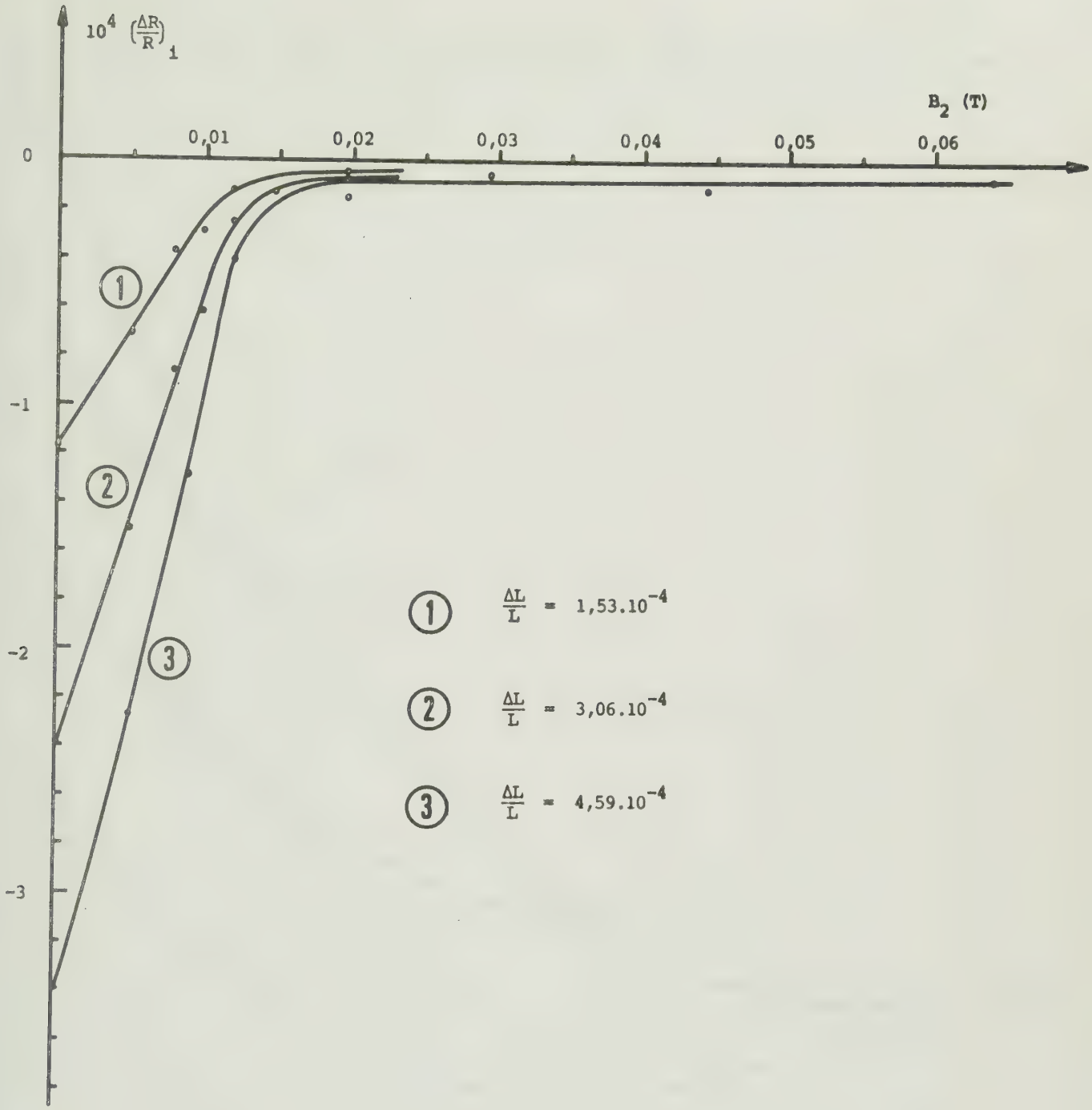
Après chacun des allongements précédents, la couche a été ramenée au repos ce qui permet de faire apparaitre les trois valeurs OB, OE et OH, des variations irréversibles.

Les portions de courbe ABC et DEF montrent que les variations de résistance en fonction des déformations sont réversibles ou décrivent de petits cycles d'hystérésis stables tant qu'on reste dans un domaine où les contraintes appliquées sont inférieures à la déformation maximale déjà subie par le dépôt.

C'est pour cette raison que nous avons effectué un cycle de stabilisation avant de mesurer les coefficients de jauge de nos couches.

Considérons maintenant un dépôt toujours placé dans le même état magnétique ($B_1 = 0{,}063$ T, $B_2 = 0$) et faisons lui subir une déformation donnée. La variation irréversible de résistance qui en résulte n'est pas la même que si cette même élongation est atteinte à la suite de plusieurs allongements d'amplitude croissante avec retour à la position de repos après chacun d'eux.

Sur la figure (IV.10), le point H correspondrait à un $\left(\frac{\Delta R}{R}\right)_i$ inférieur si les cycles ABC et DEF n'avaient pas été décrits ; ceci apparait nettement sur la figure (IV.11) où nous avons comparé ces deux cas pour deux dépôts d'épaisseur différente.



Effet irréversible dans un dépôt de nickel de 1200 Å (B_1 = 0,063 T parallèle à la contrainte). Avant chaque mesure, le dépôt est remis dans son état magnétique initial.

FIGURE IV.9

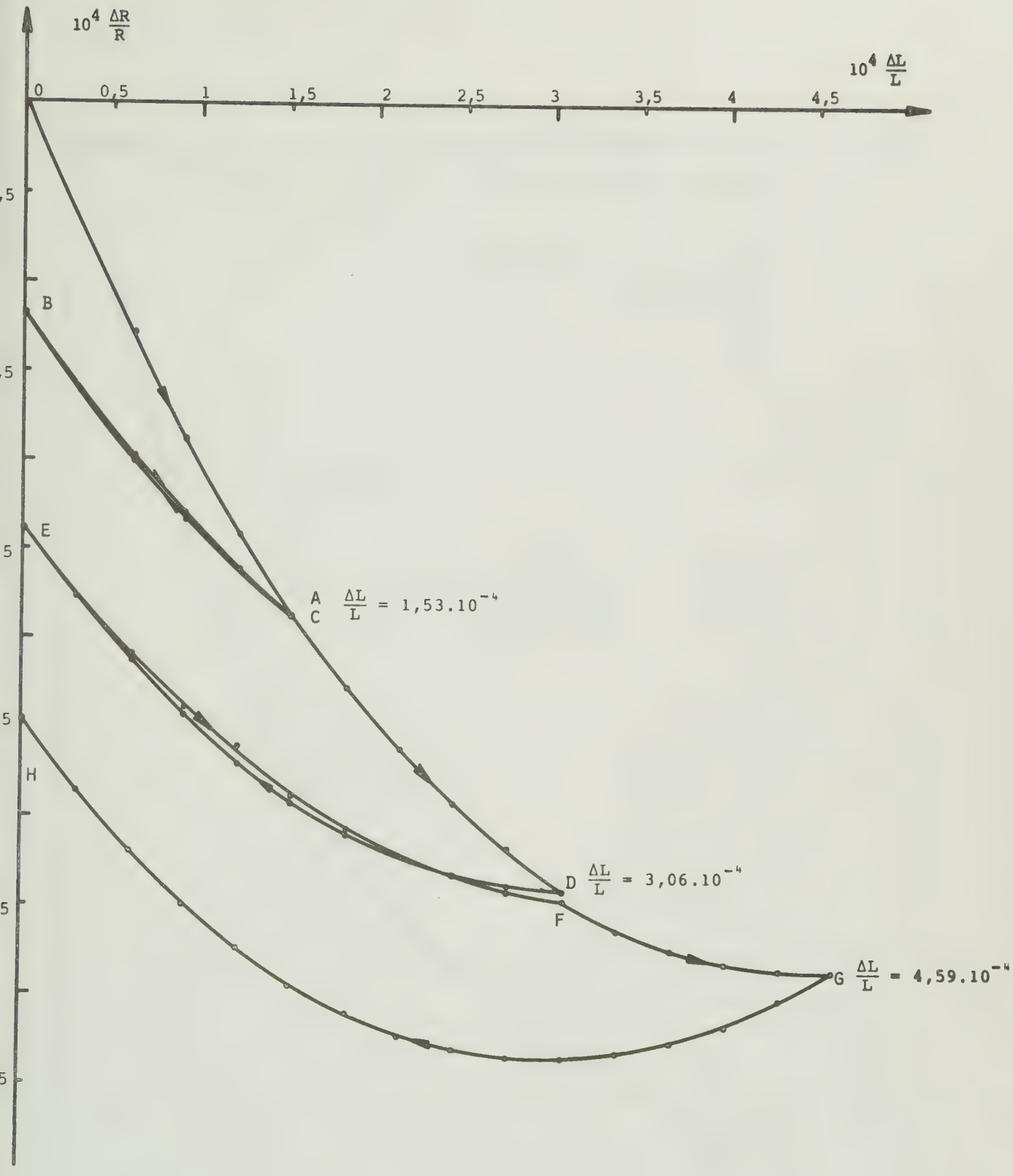

$10^4 \frac{\Delta R}{R}$
$10^4 \frac{\Delta L}{L}$
0
0,5
1
1,5
2
2,5
3
3,5
4
4,5
B
E
H
A
C
$\frac{\Delta L}{L} = 1,53.10^{-4}$
D
$\frac{\Delta L}{L} = 3,06.10^{-4}$
F
G
$\frac{\Delta L}{L} = 4,59.10^{-4}$

FIGURE IV.10

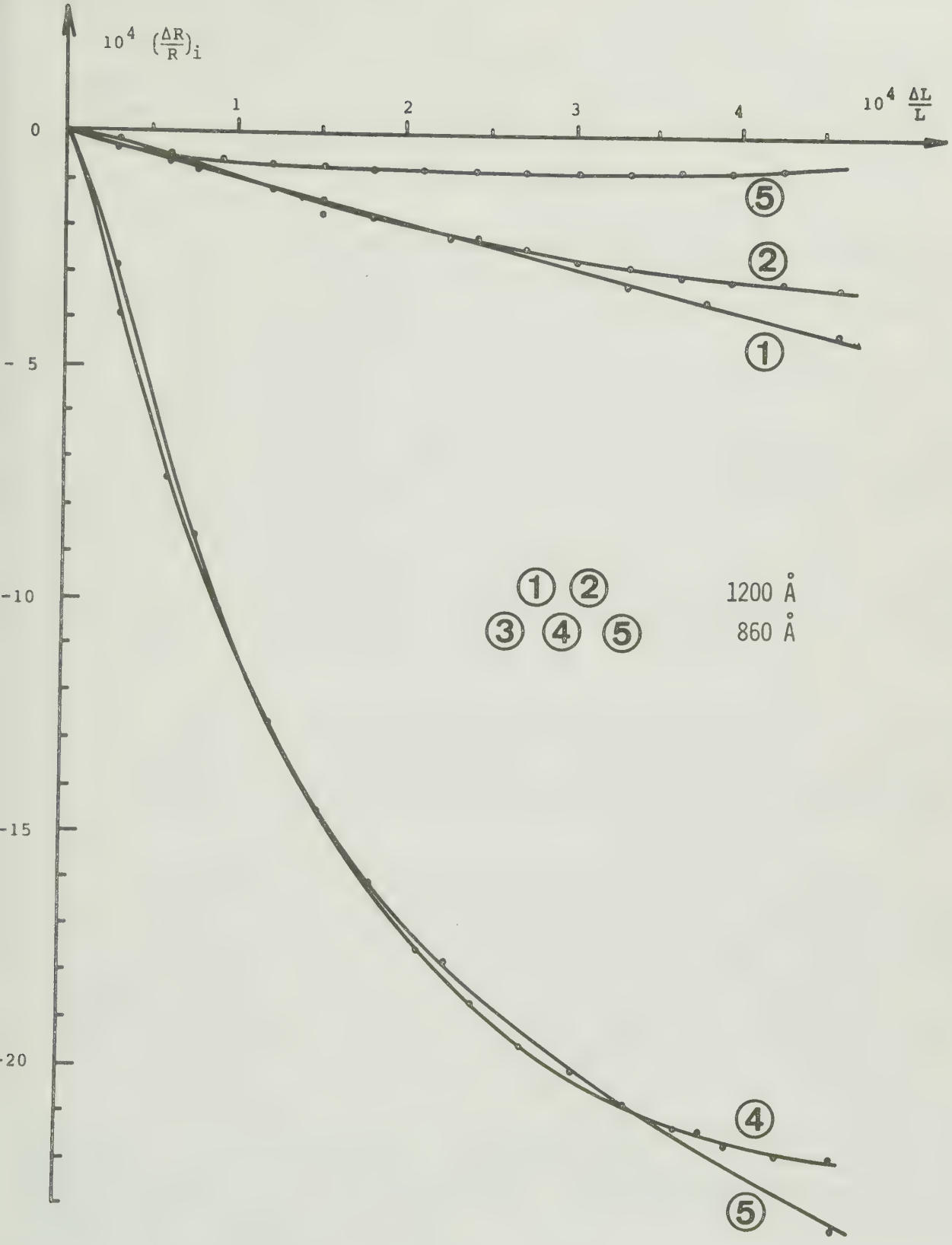

$10^4 \left(\frac{\Delta R}{R}\right)_i$
$10^4 \frac{\Delta L}{L}$
1
2
3
4
0
- 5
-10
-15
-20
⑤
②
①
① ②
③ ④ ⑤
1200 Å
860 Å
④
⑤

FIGURE IV.11

Dans le premier cas, courbes 1 et 3, la couche a été remise dans son état magnétique initial après chaque mesure correspondant à une valeur de la contrainte, pour le dépôt de 1200 Å $(\frac{\Delta R}{R})_i$ est proportionnel à $\frac{\Delta L}{L}$.

Par contre, lorsque partant du même état magnétique que précédemment, on applique seulement à la couche des cycles d'allongement-relâchement d'amplitude croissante, en mesurant à chaque retour au repos, la variation de résistance correspondante, il apparaît dans les deux cas une amorce de saturation (courbes 2 et 4) qui n'existait pas pour la couche de 1200 Å (courbe 1) qui est plus accentuée pour celle de 860 Å.

Enfin, afin de faire apparaître l'importance de l'état magnétique initial dans ce phénomène, nous avons recommencé ce dernier type de mesure pour la couche de 860 Å en appliquant cette fois ci avant les cycles successifs, une induction B_1 perpendiculaire à la contrainte (courbe 5).

Ces effets sont très faibles dans ce cas (-10^{-4}) et de l'ordre de $-0,2.10^{-4}$ pour les dépôts de 1200 Å.

Pour les couches auxquelles on a appliqué deux inductions B_1 et B_2, puis un cycle de stabilisation, on constate pour les faibles valeurs de B_2 (Fig.IV.4) que les variations de résistance décrivent un cycle d'hystérésis au cours de l'élongation et du retour au repos.

La surface de ce cycle est maximum lorsque l'induction initiale est parallèle à la contrainte ($B_2 = 0$) et diminue lorsque B_2 augmente et s'annule pratiquement au voisinage de la valeur maximale de B_2 (0,06 T).

Lorsqu'on place un échantillon ferromagnétique dans une induction croissante, son aimantation augmente puis atteint une valeur limite. Ce processus, appelé aimantation technique parcequ'il est dû à des rotations de l'aimantation des domaines et non à un changement de l'aimantation spontanée se divise en plusieurs phases.

Aux inductions faibles, on observe principalement des déplacements réversibles de parois de domaines et également des rotations réversibles de l'aimantation de ces domaines. Au delà de cette zone, dans laquelle est définie la perméabilité initiale, l'intensité d'aimantation augmente très vite. Cette nouvelle phase correspond à des déplacements irréversibles de parois d'une position à une autre. Lorsqu'on augmente encore la valeur de l'induction, l'aimantation croît alors par rotations réversibles de l'aimantation des domaines jusqu'à la saturation.

On constate pour tous nos dépôts de nickel que même aux très faibles inductions, il se produit toujours des transformations irréversibles, ce qui indique que nos dépôts sont divisés en domaines. Si la zone des déplacements réversibles de parois existe elle correspond certainement à des inductions dans le plan inférieures à 3.10^{-4} Tesla.

Les déplacements réversibles de parois ne peuvent se produire que dans des matériaux homogènes. Or, dans les couches minces, la grande densité de défauts et les irrégularités des tensions internes provoquent le blocage des parois dans

des sites correspondant à des positions stables. Il en résulte que sous l'action d'une induction, les parois se déplacent irréversiblement d'un site à l'autre et que cela entraîne un accroissement du champ coercitif.

En effet, pour nos dépôts les plus minces, l'induction appliquée dans leur plan, nécessaire pour changer le sens de l'aimantation (d'après les courbes de magnétorésistance) est de l'ordre de 10^{-2}T alors que pour le nickel massif, elle peut être de 10^{-4} à quelques 10^{-4} T, selon qu'il a été recuit ou trempé.

Les contraintes externes appliquées sur les dépôts provoquant des déplacements de parois [63][64] par suite de la modification de l'énergie magnétoélastique, entrainent donc comme pour les inductions des sauts irréversibles.

Nous n'avons pas non plus observé de phase réversible pour laquelle les $(\frac{\Delta R}{R})_i$ seraient nuls aux très faibles contraintes.

Considérons une paroi plane de surface unité, séparant deux domaines à 180° et appliquons une induction H faisant un angle θ, avec la direction de l'aimantation des domaines. Soit ox la normale à la paroi et supposons qu'elle se déplace parallèlement à elle-même.

Sous l'action de l'induction, elle va prendre une position d'équilibre telle que si E_p est l'énergie de paroi

$$H = \frac{1}{2\ I_s \cos\theta} \left(\frac{\partial E_p}{\partial x}\right)$$

Si $\left(\frac{\partial E_p}{\partial x}\right)_{max}$ est la valeur maximale du gradient d'énergie que la paroi peut rencontrer dans ses déplacements, il en résulte une induction critique H_o

$$H_o = \frac{1}{2\ I_s \cos\theta} \left(\frac{\partial E_p}{\partial x}\right)_{max}$$

Donc pour que la paroi puisse franchir l'obstacle le plus élevé qu'elle rencontre dans son déplacement, il faut appliquer une induction supérieure à H_o. La notion de champ coercitif se déduit de ce champ critique qui provoque une inversion de l'aimantation. C'est la valeur quadratique moyenne de H_o prise pour toutes les parois existant dans l'échantillon.

Donc, lorsque notre dépôt a été soumis à une induction perpendiculaire à la contrainte, supérieure à cette valeur critique, les parois ont traversé toutes les barrières qu'elles pouvaient rencontrer au cours de leur déplacement et on entre dans le domaine des rotations réversibles de l'aimantation.

C'est la raison pour laquelle les variations irréversibles de résistance disparaissent brusquement (Fig.IV.9) lorsque l'induction perpendiculaire appliquée à la couche dépasse la valeur correspondant au retournement de l'aimantation relevée sur la courbe de magnétorésistance. C'est également pour cette raison qu'on observe une variation très abrupte des coefficients de jauge au voisinage de cette même valeur et qu'au delà ils deviennent pratiquement constants (Fig. IV.7 et IV.8).

4.2. *Extensométrie des dépôts de nickel pur*

Influence de l'épaisseur [66]

4.21. Résultats expérimentaux - extensométrie

Comme dans le cas des dépôts de 1200 Å, nous avons réalisé des mesures de coefficient de jauge sur des couches de 1800, 860, 670 et 330 Å. Pour ces différentes épaisseurs, on observe également de profondes modifications des courbes d'élongation en fonction du traitement magnétique qu'elles ont subi.

Les conditions d'application des inductions sont identiques à celles des dépôts de 1200 Å.

Les courbes donnant dans le cas des effets longitudinaux et transversaux, les variations relatives de résistance en fonction des allongements relatifs sont réunies sur les figures (IV.12) à (IV.15).

Sur ces figures,

N désigne une induction 0,75 T normale au plan de la couche

P correspond aux résultats obtenus après l'évaporation des dépôts

// et $\perp$ correspondent respectivement à des inductions de 0,063 T dans le plan des couches parallèlement et perpendiculairement à la contrainte principale.

Rappelons que tous ces résultats ont été obtenus après un cycle de stabilisation.

Afin de faciliter les comparaisons entre les différentes épaisseurs, nous avons présenté ces mêmes résultats, pour une action magnétique donnée, sur les figures (IV 16) à (IV.19).

Enfin, les variations des coefficients de jauge correspondant à ces courbes sont regroupées sur les figures (IV.20) et (IV.21) dans le cas des inductions dans le plan de la couche, parallèlement (Fig.IV.20) et perpendiculairement (Fig.IV.21) à la contrainte.

4.22. Magnétorésistance - résultats

Afin de pouvoir interpréter nos résultats d'extensométrie, nous avons été amenés à réaliser des mesures de magnétorésistance sur plusieurs de nos dépôts.

Les résultats obtenus étant tout à fait classiques, nous ne les avons pas reproduits ici.

On observe pour la magnétorésistance normale une diminution de résistance lorsque l'induction augmente, l'allure de la courbe est parabolique jusqu'à 0,5 T.

Dans le plan du dépôt, la magnétorésistance transversale provoque également une diminution de résistance.

Au voisinage de l'origine, les variations ne sont pas réversibles et on obtient des cycles symétriques en *papillon*.

EFFET LONGITUDINAL

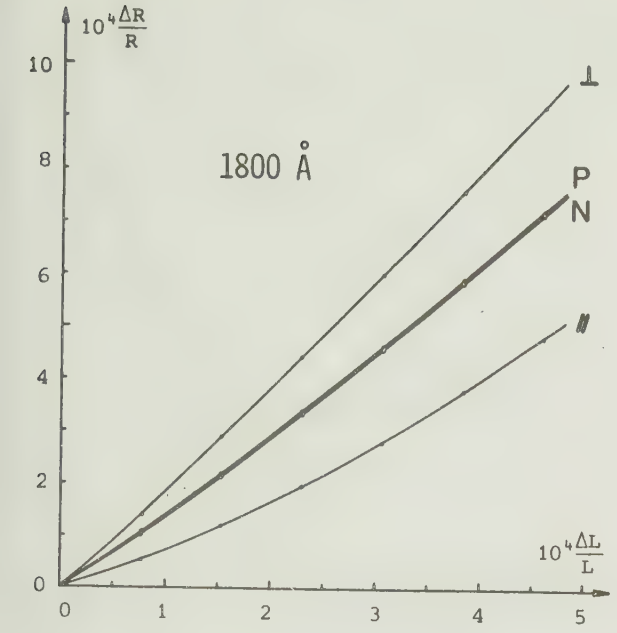


FIGURE IV.12 a

EFFET TRANSVERSAL

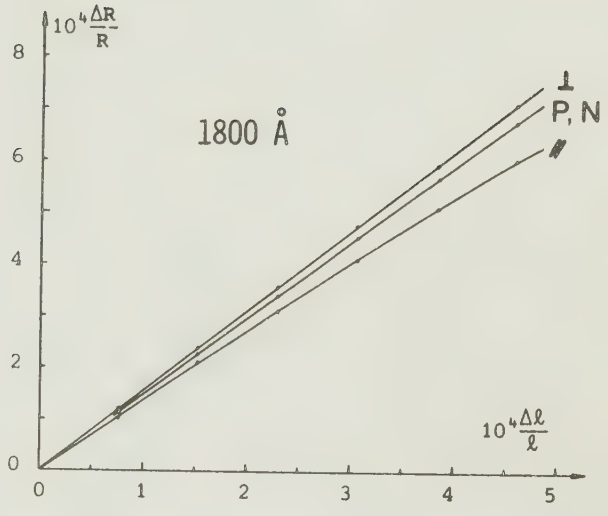


FIGURE IV.12 b

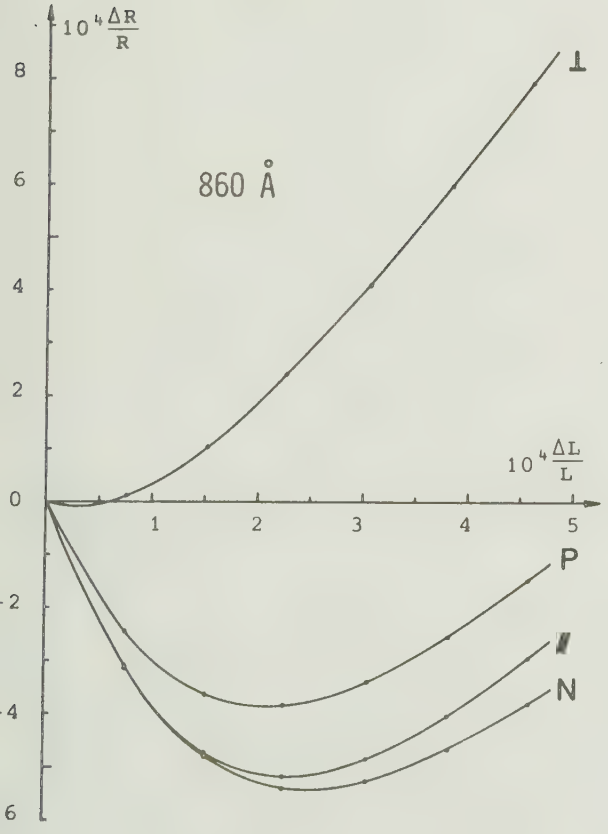


FIGURE IV.13 a

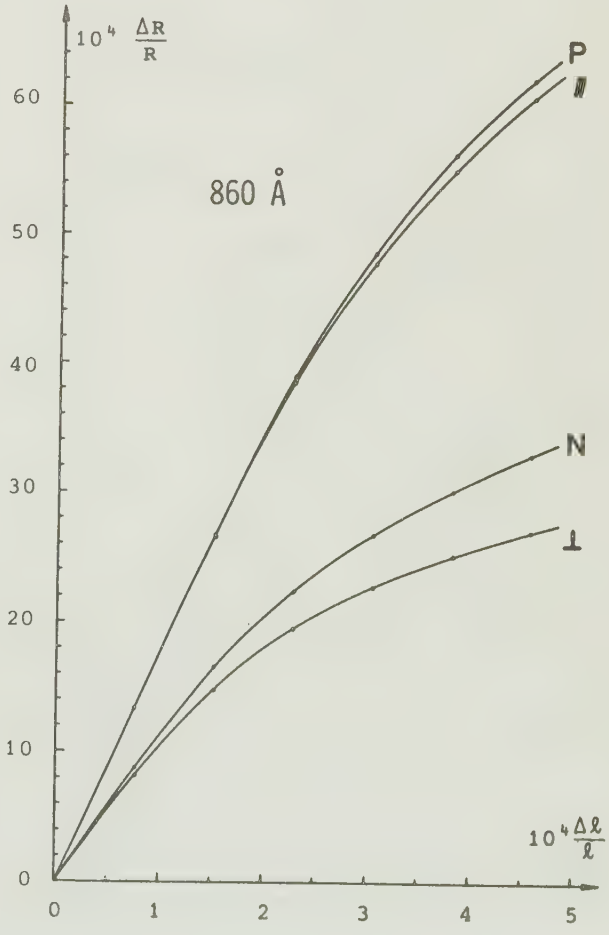


FIGURE IV.13 b

EFFET LONGITUDINAL

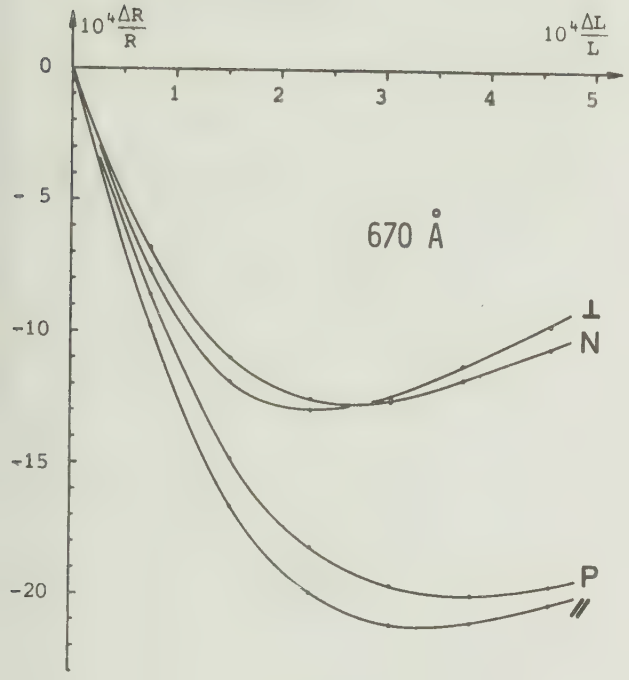


FIGURE IV.14 a

EFFET TRANSVERSAL

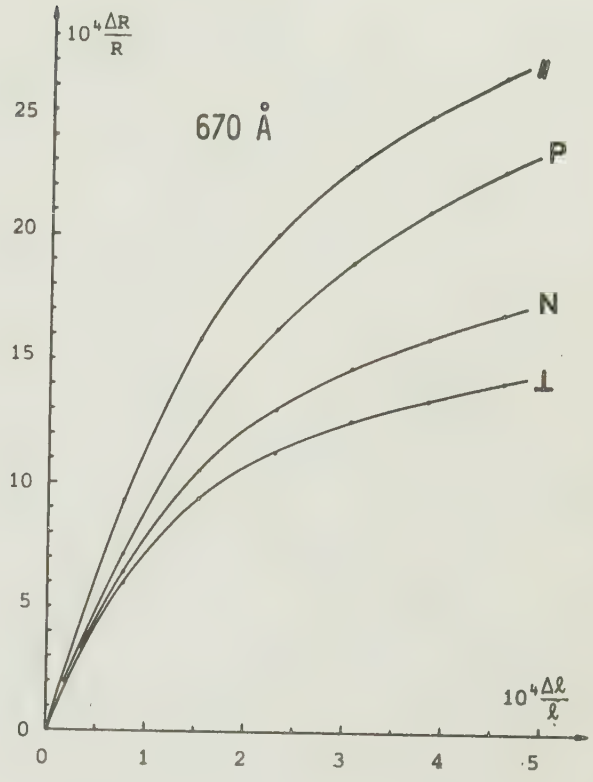


FIGURE IV.14 b

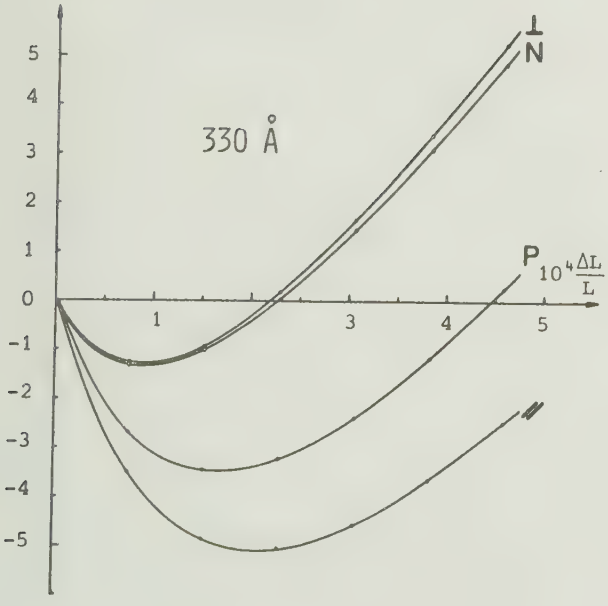


FIGURE IV.15 a

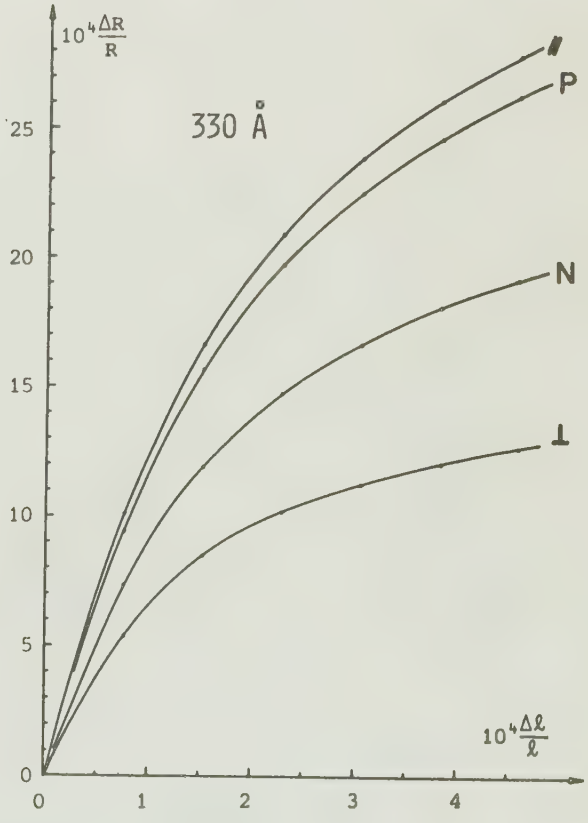


FIGURE IV.15 b

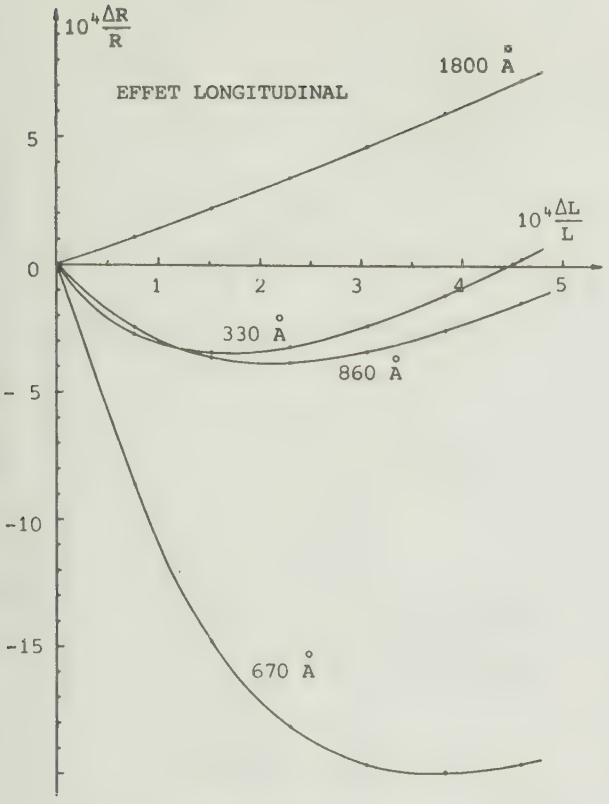


FIGURE IV.16 a

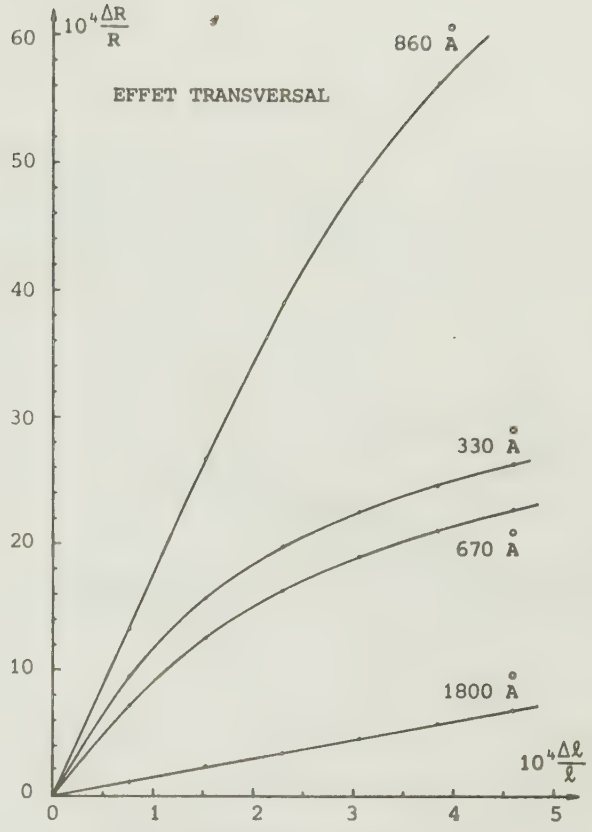


FIGURE IV.16 b

RESULTATS OBTENUS APRES EVAPORATION DU DEPOT ET UN CYCLE DE STABILISATION

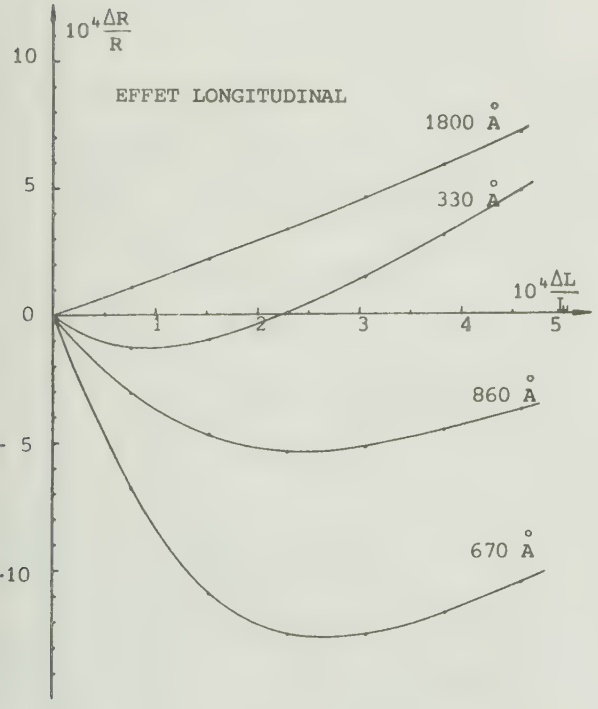


FIGURE IV.17 a

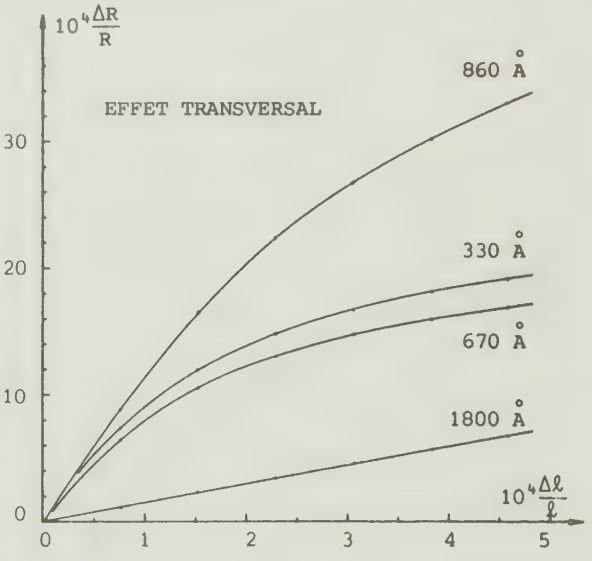


FIGURE IV.17 b

INDUCTION (B = 0,75 T) NORMALE AU PLAN DE LA COUCHE

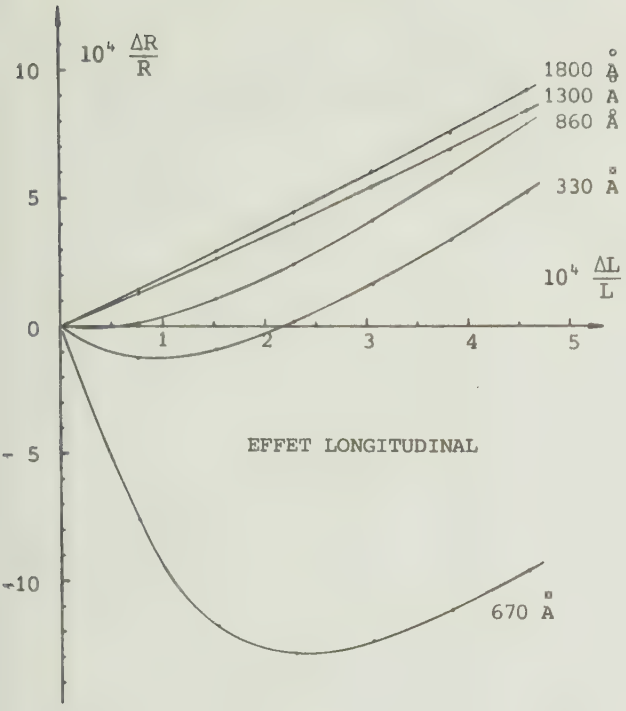


FIGURE IV.18 a

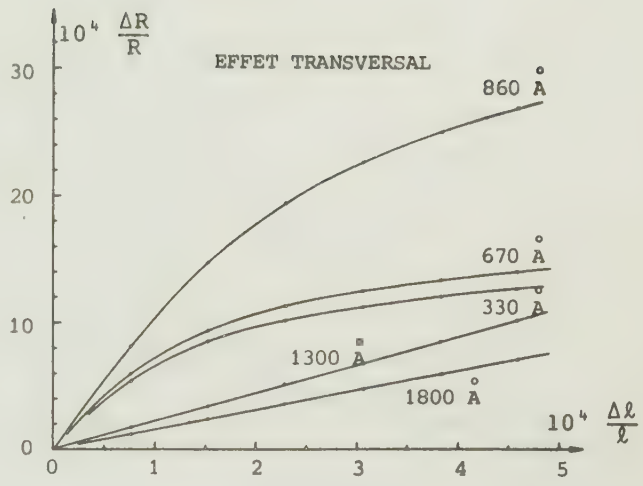


FIGURE IV.18 b

INDUCTION (B = 0,063 T) DANS LE PLAN DE LA COUCHE PERPENDICULAIRE A LA CONTRAINTE

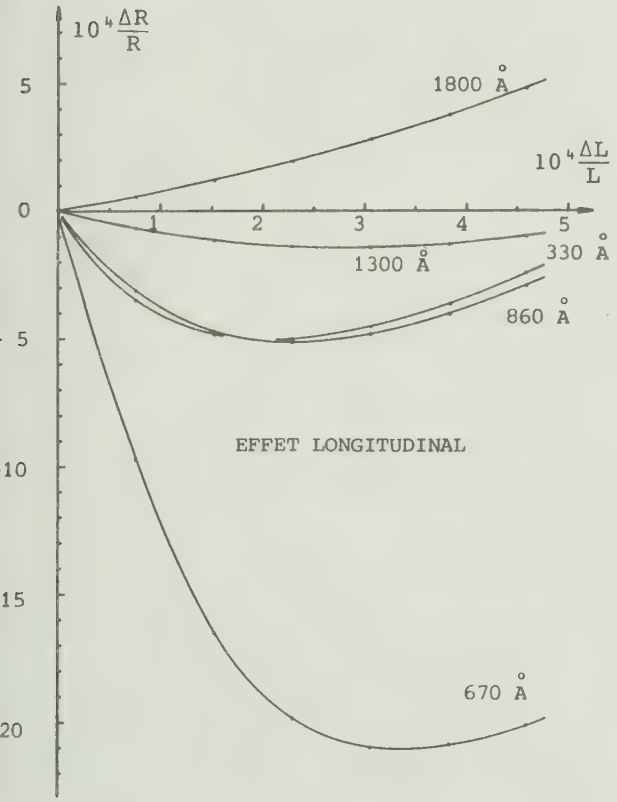


FIGURE IV.19 a

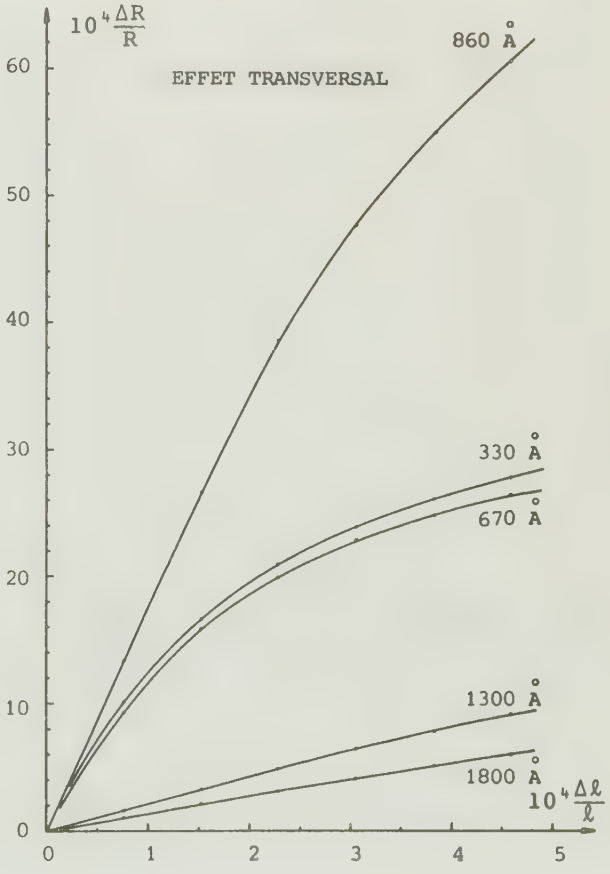


FIGURE IV.19 b

INDUCTION (B = 0,063 T) DANS LE PLAN DE LA COUCHE PARALLELE A LA CONTRAINTE

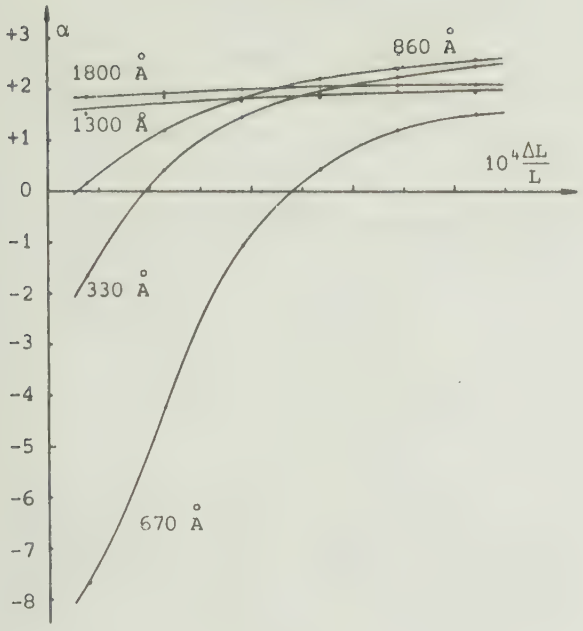


FIGURE IV.20 a

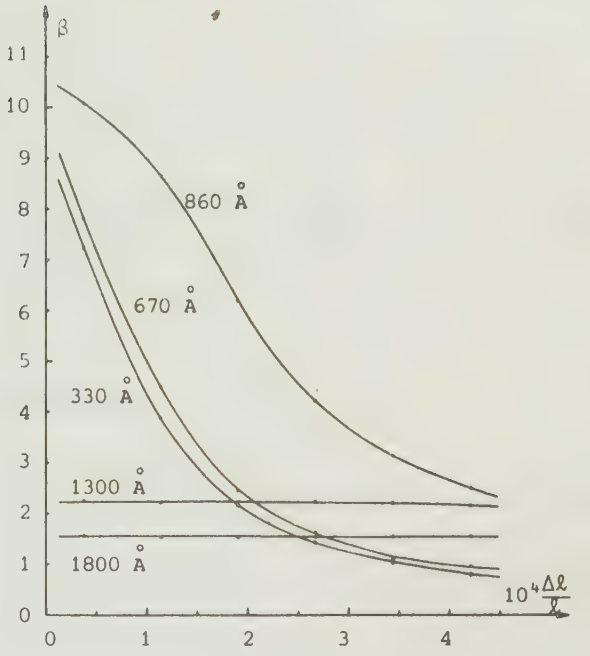


FIGURE IV.20 b

INDUCTION (B = 0,063 T) DANS LE PLAN DE LA COUCHE PERPENDICULAIRE A LA CONTRAINTE

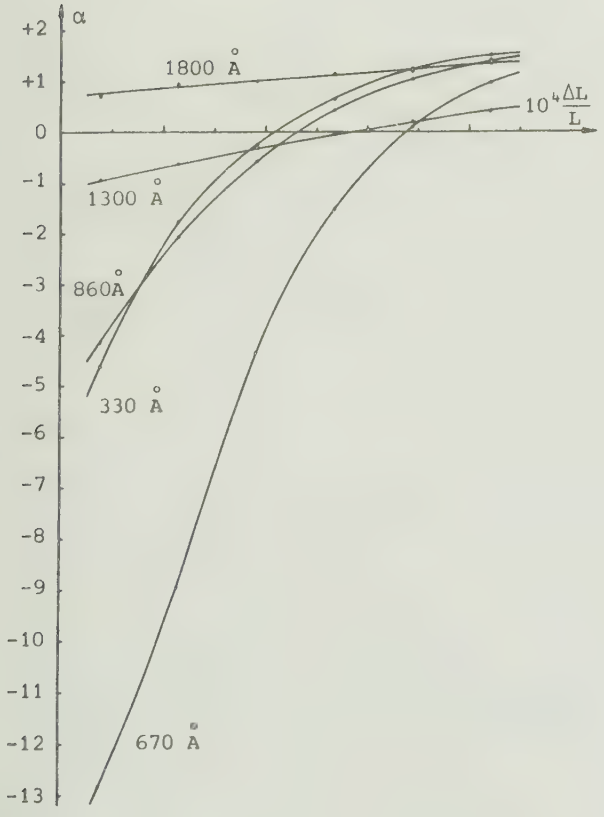


FIGURE IV.21 a

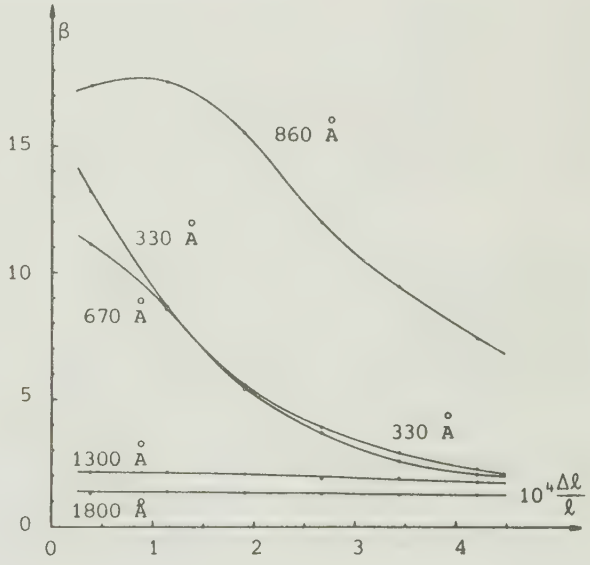


FIGURE IV.21 b

INDUCTION (B = 0,063 T) DANS LE PLAN DE LA COUCHE PARALLELE A LA CONTRAINTE

Pour la magnétorésistance longitudinale, la résistance est croissante avec l'induction et l'allure générale du phénomène reste identique au cas précédent.

Donc, en résumé, un accroissement d'induction perpendiculairement au courant de mesure provoque une diminution de résistance alors que s'il lui est parallèle, la résistance augmente.

Enfin, rappelons que la magnétorésistance est indépendante du sens de l'induction, si bien que pour simplifier les raisonnements, on peut identifier les actions d'une contrainte et d'une induction.

4.23. Analyse des résultats expérimentaux

A l'exception des dépôts de 1800 Å, et de 1200 Å dans certaines conditions, on constate pour toutes les couches, dans le cas de l'effet longitudinal, que leur résistance commence par diminuer lorsque la contrainte croît, passe par un minimum puis augmente. Après ce minimum, les différentes courbes tendent à devenir parallèles. Cela se traduit pour les coefficients de jauge par une convergence vers une valeur commune comprise entre 1 et 2, aux élongations les plus fortes, pour toutes les épaisseurs et tous les types d'action magnétique.

Cette valeur limite positive de α est voisine de celle qu'on trouve pour de nombreux métaux non ferromagnétiques. On observe également une convergence vers 2 aux fortes contraintes pour le coefficient de jauge transversal.

Il faut noter que tous ces effets sont dûs à la superposition de trois phénomènes qu'il est difficile d'isoler quantitativement à partir des mesures que nous avons réalisées.

Ainsi que nous l'avons signalé, il faudrait, pour faire apparaître par différence la contribution du ferromagnétisme dans ces résultats, réaliser des mesures d'extensométrie dans des inductions perpendiculaires à la contrainte de façon à faire disparaitre les rotations de l'aimantation sous l'effet des déformations et mesurer ainsi uniquement les variations de résistance dues aux modifications de la dimension de l'échantillon et de sa résistivité.

Nous allons donc admettre pour interpréter ces résultats que les coefficients de jauge du nickel *non comprises les variations d'origine ferromagnétique* sont tous les deux positifs ce qui est légitime puisque aux fortes élongations les deux coefficients du nickel ferromagnétique tendent pour tous les dépôts et toutes les actions magnétiques vers des limites communes positives.

En conclusion, si l'on pouvait retirer la contribution ferromagnétique dans ce phénomène, on obtiendrait pour le nickel, un accroissement de résistance avec la contrainte aussi bien dans l'effet longitudinal que transversal. C'est ce que nous appellerons l'effet *normal*.

Nous allons voir maintenant que les résultats d'extensométrie de nos dépôts de nickel peuvent s'interpréter si on fixe l'orientation de l'aimantation des domaines par rapport au plan de la couche.

Nous allons donc examiner deux cas limite théoriques

. l'aimantation est perpendiculaire au plan du dépôt

. l'aimantation est dans le plan du dépôt.

4.231. Aimantation perpendiculaire au plan du dépôt

a) Effet longitudinal

. Induction parallèle à la contrainte (Fig.IV.22)

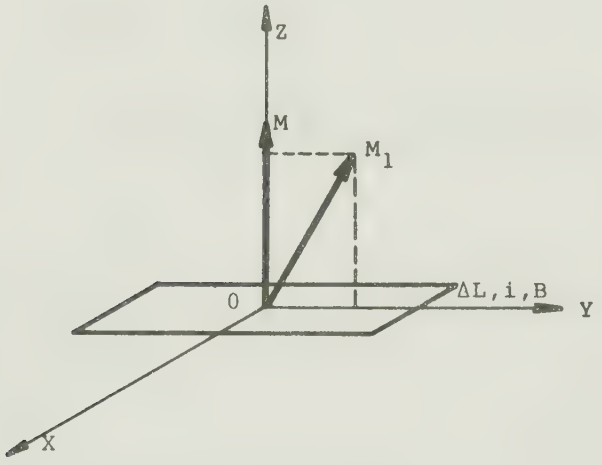


FIGURE IV.22

Sous l'influence de cette induction, l'aimantation M résultante du dépôt s'incline en M_1 d'un certain angle par rapport à la normale OZ dans le sens de l'induction (OY).

Sous l'influence de l'élongation, l'aimantation va avoir tendance à s'orienter perpendiculairement à cette contrainte. Elle peut le faire soit en pivotant autour de la normale OZ pour venir dans le plan XOZ, soit reprendre sa position initiale M par rotation dans le plan YOZ. De toute façon, ces deux rotations possibles sont équivalentes respectivement à l'action d'inductions perpendiculaires au courant ou normales au plan de la couche, c'est à dire des inductions qui font diminuer la résistance du dépôt.

Cet effet d'élastorésistance ferromagnétique, va donc se retrancher de l'élastorésistance *normale*.

D'autre part, aux contraintes élevées, si l'aimantation est revenue dans le plan XOZ perpendiculaire au courant, les rotations sous l'effet de l'élongation s'annulent et l'effet d'origine ferromagnétique disparaît. On devrait donc observer un accroissement du coefficient de jauge longitudinal aux fortes contraintes.

. Induction initiale perpendiculaire à la contrainte (Fig.IV.23)

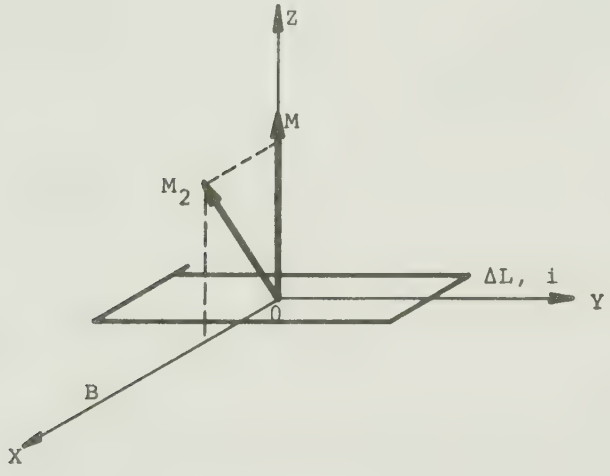


FIGURE IV 23

L'induction est dirigée suivant OX et amène M en M_2, la rotation de M_2 sous l'effet de la contrainte ne peut se faire que dans le plan XOZ. Dans ce cas, l'action d'origine ferromagnétique sera faible puisqu'elle est la résultante de deux effets de même signe : les magnétorésistances perpendiculaire et normale. Le coefficient de jauge obtenu dans ce cas sera donc voisin du coefficient *normal* et son accroissement avec la contrainte sera nécessairement faible.

Enfin, il sera supérieur à celui qu'on obtient avec une induction initiale parallèle à la contrainte.

b) Effet transversal

. Inductions parallèle et perpendiculaire à la contrainte (Fig. IV.24)

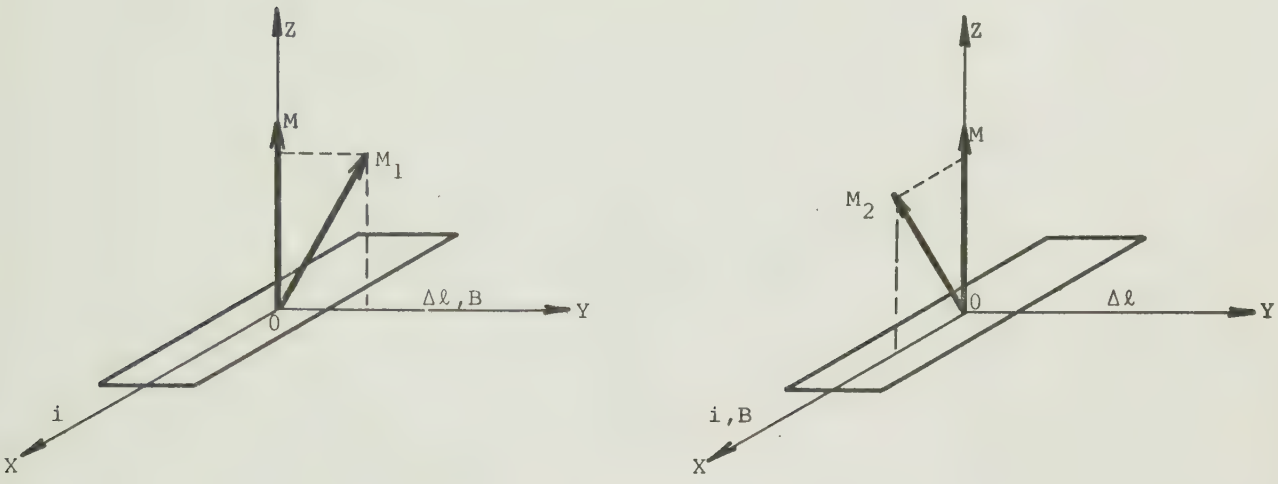


FIGURE IV.24

Soient M_1 et M_2, les positions prises par l'aimantation sous l'action d'inductions parallèle et perpendiculaire à la contrainte.

Là encore, la rotation de M_2 se faisant dans le plan XOZ perpendiculaire à la contrainte, ses effets seront faibles par rapport au coefficient de jauge *normal*. Par contre, pour l'induction appliquée parallèlement à la contrainte, le retour de M_1 en M étant équivalent à l'action d'une induction perpendiculaire au plan du dépôt, l'effet ferromagnétique va se retrancher de l'effet *normal*.

Il en résulte que le coefficient de jauge correspondant à l'induction perpendiculaire à la contrainte sera supérieur à celui qu'on obtient lorsque cette induction lui est parallèle.

4.232 : Aimantation dans le plan du dépôt

Supposons maintenant que l'aimantation se situe dans le plan de la couche et s'y maintient au cours de ses rotations.

a) Effet longitudinal, induction parallèle à la contrainte (Fig.IV.25)

Sous l'effet de l'induction initiale M vient en M_1 et sous l'action de la contrainte va avoir tendance à effectuer une rotation qui le ramenera vers OX ce qui est équivalent à l'action d'une induction transversale (OX).

Donc l'effet dû au ferromagnétisme va se retrancher de l'effet *normal* aux fortes contraintes, l'effet ferromagnétique diminuant, le coefficient de jauge doit augmenter.

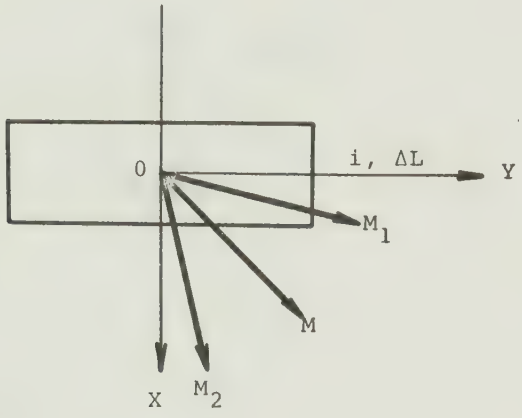


FIGURE IV.25

b) Effet longitudinal, induction perpendiculaire à la contrainte (Fig.IV.25)

Si sous cette induction M vient en M_2, l'action de la contrainte va avoir le même effet que dans le cas précédent, seulement pour une même élongation la rotation de M_2 sera beaucoup plus faible que celle de M_1. Le coefficient de jauge sera donc plus élevé que dans le cas précédent et augmentera avec la contrainte.

c) Effet transversal (Fig. IV.26)

Pour l'effet transversal, le cas est inverse du précédent. M_1 et M_2, sous l'action de la contrainte subissent une rotation qui les amène parallèlement au courant (OX). Ceci est équivalent à l'action d'une induction longitudinale, elle va donc provoquer un accroissement de résistance.

Dans ce cas l'effet ferromagnétique et l'effet *normal* s'additionnent, le premier diminuant quand l'élongation augmente.

Enfin, le coefficient de jauge transversal β doit être plus fort pour les inductions parallèles à la contrainte que pour celles qui lui sont perpendiculaires, du fait de l'inégalité des angles dont tournent M_1 et M_2.

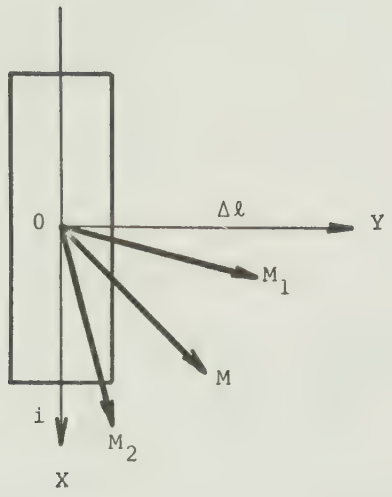


FIGURE IV.26

De tous ces effets, on peut donc retenir les conclusions suivantes

Pour l'effet longitudinal, que l'aimantation soit normale ou dans le plan, le coefficient de jauge obtenu lorsque l'induction est perpendiculaire à la contrainte, doit être supérieur à celui qu'on obtient lorsqu'elle lui est parallèle. Aux fortes contraintes, ce coefficient doit augmenter.

Pour l'effet transversal, dans le cas où la direction de l'aimantation est perpendiculaire au plan, le coefficient de jauge transversal le plus élevé est obtenu lorsque l'induction est perpendiculaire à la contrainte. Ces positions sont inversées lorsque l'aimantation est astreinte à rester dans le plan de la couche, ce qui entraîne également que le coefficient de jauge transversal doit diminuer lorsque l'élongation augmente.

4.233 : Comparaison aux résultats expérimentaux

Si nous nous reportons à nos résultats expérimentaux (Fig.IV.3 et IV.12 à IV.21), on observe

. Pour l'effet longitudinal

Le coefficient de jauge correspondant à une induction perpendiculaire à la contrainte est dans tous les cas supérieur à celui qu'on obtient avec une induction parallèle.

Ce coefficient est toujours croissant avec la contrainte, ses variations étant beaucoup plus accusées dans le cas de l'induction parallèle à l'élongation.

Ces modifications existent pour toutes les épaisseurs mais sont beaucoup plus importantes pour les couches les plus minces (870, 670, 330 Å) puisque pour ces dernières les coefficients de jauge au début de la contrainte sont fortement négatifs. La contribution ferromagnétique y est donc très importante; les rotations de l'aimantation sous l'influence des contraintes sont plus élevées pour les dépôts les plus minces.

. Pour l'effet transversal

Les dépôts se divisent en deux groupes.

Ceux de 1800 et 1200 Å ont un coefficient transversal correspondant aux inductions perpendiculaires à la contrainte, supérieur à celui qu'on obtient dans le cas de l'induction parallèle (Fig.IV. 3 b - 1200 Å et Fig.IV.12 b - 1800Å).

Par contre, pour les couches de 860, 670 et 330 Å, c'est le coefficient obtenu lorsque l'induction est parallèle à la contrainte qui est le plus important (Fig.IV.13 b, 14 b, 15 b).

La transition entre ces deux états se fait rapidement en fonction de l'épaisseur puisqu'elle se situe entre 1200 et 860 Å. Cette inversion des deux positions relatives de β s'explique si l'on admet comme nous l'avons vu précédemment (§4.232) que pour les fortes épaisseurs, la direction de l'aimantation est voisine de la normale au plan de la couche et que pour les plus minces, elle se situe plus près de son plan.

Enfin, notons que comme le laissait prévoir l'examen de ces deux cas limite, le coefficient β pour les dépôts les plus minces diminue avec l'accroissement de la contrainte (Fig.IV.20 et IV.21).

Remarques

Nous avons vu (§4.11) pour le dépôt de 1200 Å que l'évolution du coefficient longitudinal à partir d'un état désaimanté lorsqu'on applique des inductions perpendiculaire ou parallèle à la contrainte, permettait de penser que la composante dans le plan de la couche de son aimantation spontanée était plus importante dans le sens de la largeur que de la longueur.

La différence importante existant entre la contribution ferromagnétique pour les deux groupes de dépôt que nous avons examinés permet de dire que les dépôts de 1200 et 1800 Å présentent une très forte anisotropie et que les inductions et les contraintes qu'on peut appliquer écartent peu l'aimantation de sa position primitive.

Enfin, l'examen des positions relatives des courbes de contrainte des dépôts de 860 et 670 Å (Fig.IV.18 et IV.19) permet de conclure que l'aimantation spontanée du dépôt le plus mince est plus proche du grand axe que pour celui de 860 Å.

Les résultats pour la couche de 330 Å ne sont pas homogènes avec ceux des deux précédents. En fait, on constate pour cette épaisseur un accroissement de

résistivité qui traduit qu'on doit sortir du domaine des couches continues pour rentrer dans celui des couches discontinues. Il en résulte des modifications des propriétés magnétiques de la conductibilité. C'est un problème que nous n'avons pas abordé.

4.234 : Remarques sur la structure magnétique des dépôts de nickel

Les films obtenus même recuits sont dans un état de tension élastique très importante ainsi que l'ont prouvé différents expérimentateurs dont CRITTENDEN [67], KLOKHOLM et FREEDMAN [68][69] entre autres. Cette tension intrinsèque serait pratiquement constante au dessus de quelques centaines d'angströms.

Pour des dépôts de l'ordre de 1000 Å, cette tension serait de l'ordre de 3×10^9 dynes/cm² à 25°C et correspondrait donc à une contrainte de 10^{-3} isotrope dans le plan du film.

Il en résulte donc pour le dépôt très magnétostrictif de nickel une direction de facile aimantation qui en moyenne est perpendiculaire au plan du film.

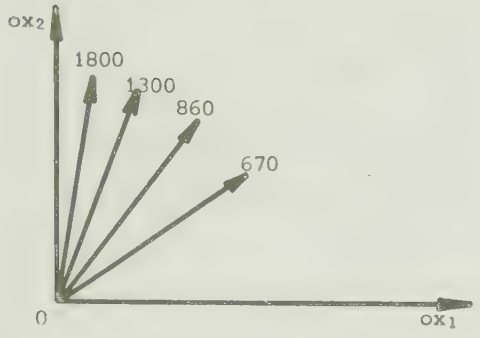
Les dépôts sont de forme allongée, le rapport de la longueur à la largeur est 33. Il est donc normal que pour une part les phénomènes obtenus se rapprochent de ceux observés pour la magnétostriction d'un fil fin de nickel. Mais l'interprétation doit ici tenir compte de l'influence du champ démagnétisant qui a tendance, d'autant plus que l'épaisseur est faible (au dessous de 3 000 Å pour le fer d'après KITTEL) à amener en chaque point l'aimantation spontanée à être parallèle au plan dufilm (l'énergie d'anisotropie magnétocristalline pour le nickel est négligeable).

Etant donné les dimensions du dépôt, il paraît raisonnable comme nousl'avons vu d'admettre qu'aux très faibles épaisseurs -inférieures à 1000 Å pour le nickel- en l'absence de perturbation extérieure, l'aimantation spontanée s'oriente pratiquement et en moyenne dans le plan de la couche suivant la direction d'énergie minimale; les deux sens possibles correspondent à deux catégories de domaines élémentaires séparées par des parois à 180°. Celles-ci sont perpendiculaires au plan de la couche et parallèles à la direction de facile aimantation.

Si l'on prend un système de coordonnées ox_1, ox_2, ox_3, l'axe ox_1 étant dirigé dans le plan de la couche suivant sa longueur, ox_2 suivant sa largeur et ox_3 suivant l'épaisseur, les parois sont en moyenne parallèles à ox_2 et de même largeur.

Le mécanisme de variation de l'aimantation a lieu par déplacements de parois. Effectivement le champ coercitif des couches n'est pas très élevé, légèrement inférieur à 10^{-2} T pour 1200 Å dans le plan de la couche, il faut 0,006 T à 860 Å et 0,003 T à 330 Å. Par contre, normalement au plan, il vaut 0,03 T à 1200 Å.

Les contraintes de l'ordre de quelques 10^{-4} auxquelles on soumet les couches sont de l'ordre de grandeur des contraintes propres (légèrement inférieures à celles-ci). Il en résulte donc qu'elles auront une influence sur l'aimantation spontanée des couches traduite par une variation de $\Delta R/R$.



Il semble donc raisonnable d'admettre que dans le plan les composantes de l'aimantation pour les couches indiquées se distribuent en l'absence d'induction appliquée suivant le schéma suivant (dessiné pour un seul quadrant). Et que les composantes suivant ox_3 n'apparaissent qu'aux épaisseurs relativement élevées, supérieures à 1000 Å

Pour la gamme d'épaisseurs considérée, la nature des parois est celle de Bloch (fig.IV.27 a) au dessus de 1200 Å. Au dessous la forme de la paroi varie de la paroi à pointes presque Bloch (Fig.IV.28 a) à la paroi à pointes presque Néel (Fig.IV.28 b) dans les parages de 300 Å avec des épaisseurs de l'ordre de 400 Å. La variation de nature de ces parois avec l'épaisseur permet d'expliquer toutes les rotations entre 1800 Å et 300 Å [70][71][72].

Nota

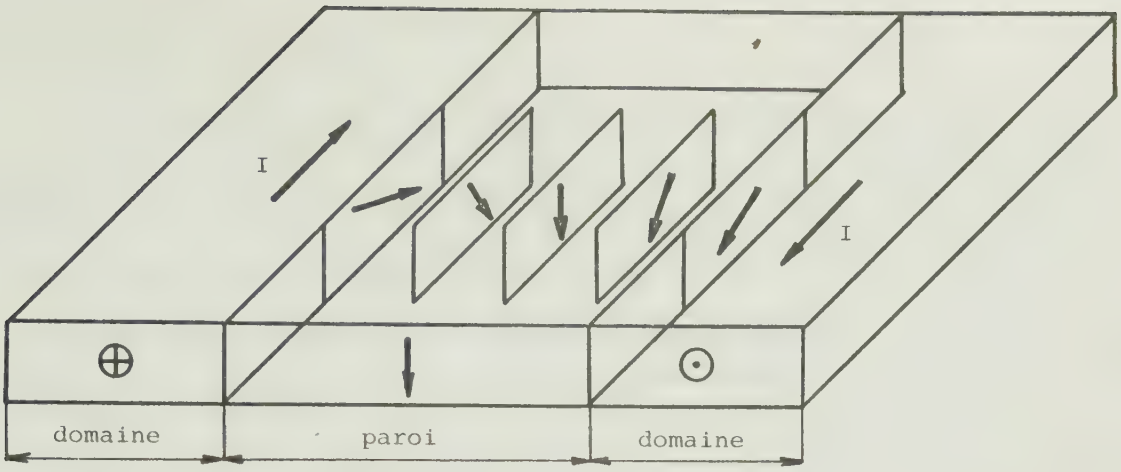
Dans le type de parois dites à pointes, les spins tournent suivant des spirales amenant une alternance de pôles dans la paroi avec des lignes de Bloch où l'aimantation est perpendiculaire au plan de la couche.

La forme de cette paroi lorsque l'épaisseur décroît peut varier d'une paroi à pointes presque Bloch (fig.IV.28 a) à une paroi presque Néel (Fig.IV.28 b).

De nombreux travaux théoriques indiquent bien que pour l'épaisseur de 1200 Å l'énergie minimale des parois (8 ergs/cm^2) correspond bien à une configuration du type Bloch ou à la limite du type à pointes presque Bloch.

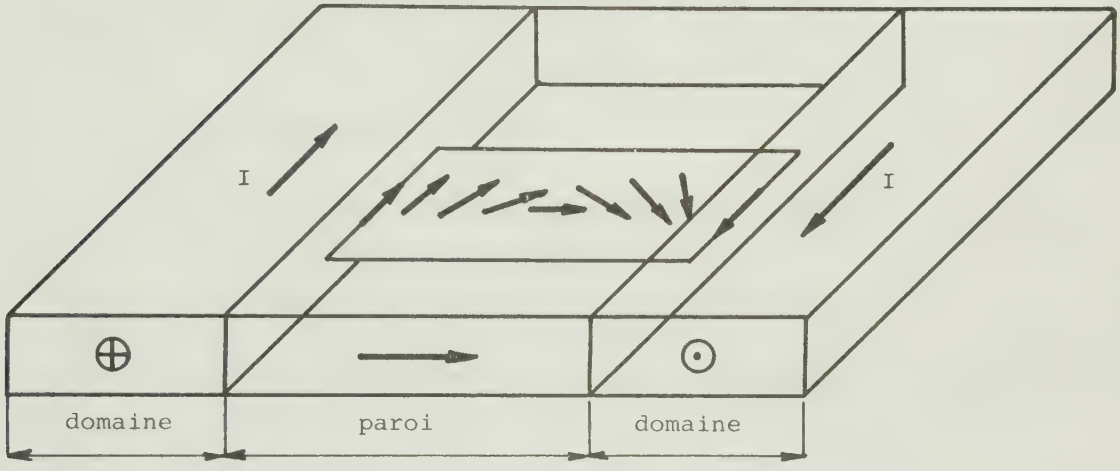
Enfin, terminons en signalant un phénomène important par ses applications possibles dû au magnétisme du dépôt : les jauges de contraintes ainsi utilisées présentent un phénomène de mémoire dû à l'hystérésis. Celle-ci est proportionnelle à la contrainte maximale dans certaines limites.

L'étude expérimentale en fonction de l'épaisseur montre l'importance de ces phénomènes irréversibles (Fig.IV.9 et IV.11) en même temps qu'elle met en évidence des maximums des coefficients d'extensométrie vers 670 Å pour l'effet longitudinal et 860 Å pour le cas transversal.



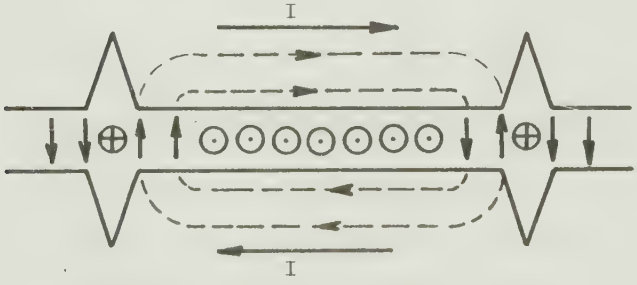
PAROI DE BLOCH

FIGURE IV.27 a



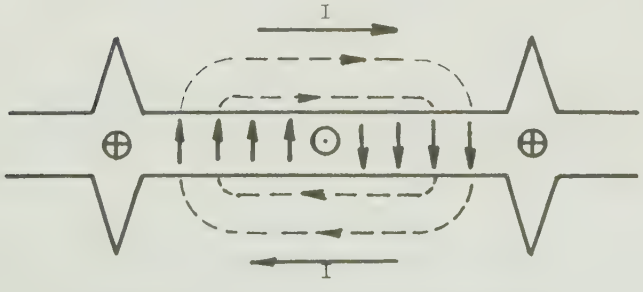
PAROI DE NEEL

FIGURE IV.27 b



PAROI A POINTES PRESQUE BLOCH

FIGURE IV.28 a



PAROI A POINTES PRESQUE NEEL

FIGURE IV.28 b

4.3. Extensométrie de l'alliage [73][74]

L'addition de cuivre dans le nickel apporte un électron par atome de cuivre. Du fait de la densité d'états beaucoup plus élevée dans la bande d que dans la bande s, cet électron excédentaire modifie progressivement la sous bande d. Il en résulte que le nombre de magnétons ferromagnétiques diminue progressivement avec l'accroissement du pourcentage de cuivre.

L'expérience montre que l'aimantation de saturation diminue proportionnellement à ce pourcentage et s'annule pour 60 % de cuivre.

L'alliage est donc ferromagnétique entre 40 et 100 % at de nickel.

D'autre part, la température de Curie de l'alliage décroît lorsque le pourcentage de cuivre augmente et l'alliage à 32 % de cuivre a une température de Curie de 20°C [75]. Nos mesures ayant été réalisées à la température ambiante, nous ne devrions observer dans l'extensométrie, de phénomènes d'origine ferromagnétique qu'entre 68 et 100 % d'atomes de nickel.

4.31. Résultats expérimentaux

Nous avons donc réalisé des mesures d'extensométrie sur des dépôts de 1200 Å environ, entre 0 et 100 % at de nickel.

Entre 60 et 100 % at de nickel, nous avons effectivement obtenu des effets analogues à ceux que nous avions observés sur le nickel pur. Ces effets diminuent progressivement lorsque la proportion de cuivre augmente et disparaissent complètement à 60 % at de nickel.

4.311 : Extensométrie de l'alliage Cu-Ni entre 60 et 100 % at Nickel.

Comme pour le nickel pur, de façon à faire apparaître la contribution ferromagnétique maximale, nous avons appliqué à nos différents dépôts une induction initiale de 0,063 T dans leur plan parallèlement à la contrainte principale.

Ces résultats sont réunis sur la figure (IV.29).

. Les variations de résistance irréversibles après un cycle de contrainte relâchement diminuent avec le pourcentage de nickel.

. Le cycle d'hystérésis qu'on obtient pour le nickel pur après un cycle de stabilisation disparaît très rapidement puisqu'il n'apparaît pas sur la courbe correspondant à 91 % at de nickel.

. Les courbes de première contrainte et les suivantes, se rapprochent de plus en plus lorsque le pourcentage de nickel diminue pour se confondre en une droite unique pour 60 % de nickel.

Les coefficients α et β varient donc avec la contrainte, le traitement magnétique et le pourcentage. Comme pour le dépôt de nickel pur, le coefficient longitudinal α augmente avec la contrainte d'autant plus que le pourcentage

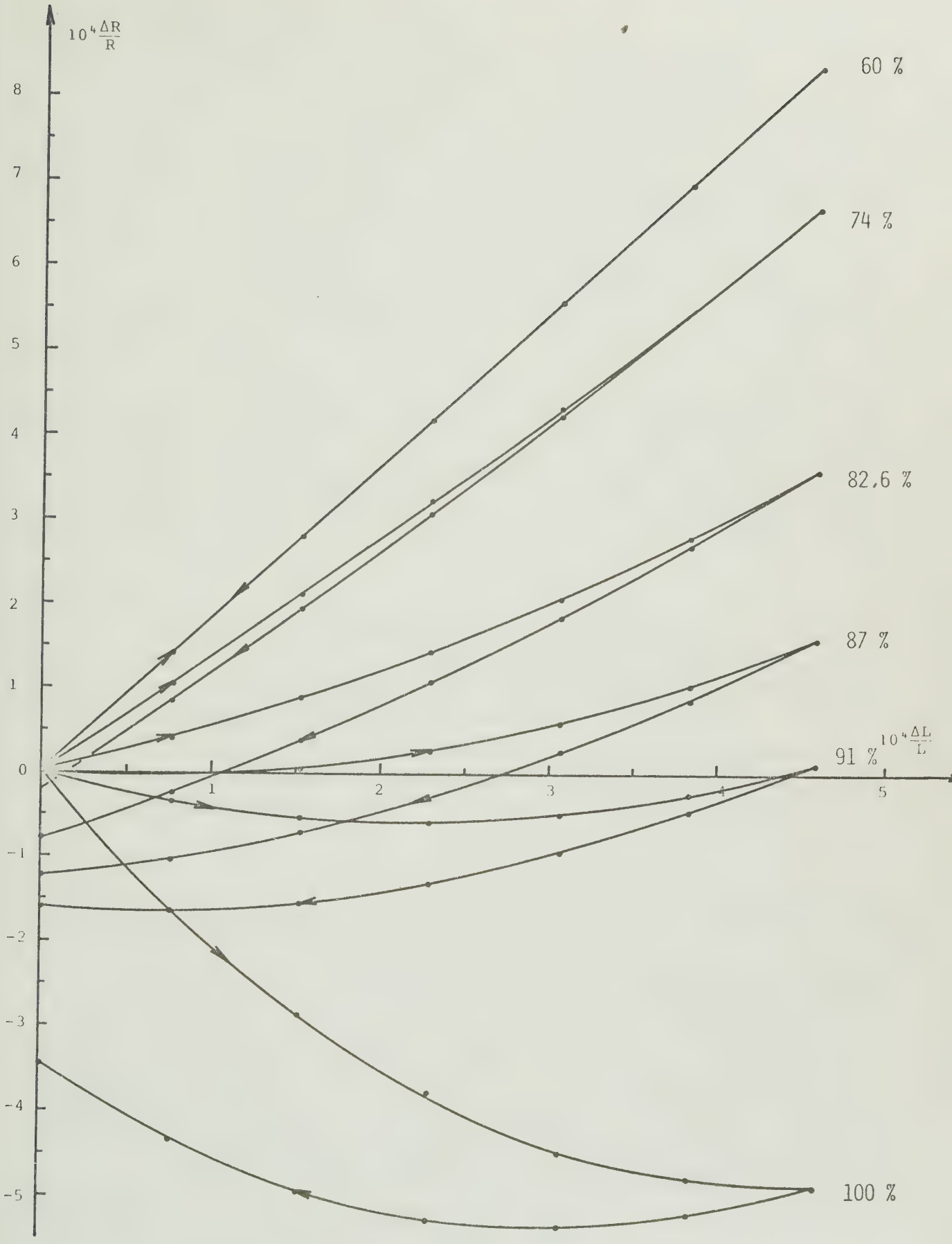

$10^4 \frac{\Delta R}{R}$
8
7
6
5
4
3
2
1
0
-1
-2
-3
-4
-5
1
2
3
4
5
$10^4 \frac{\Delta L}{L}$
60 %
74 %
82,6 %
87 %
91 %
100 %

FIGURE IV.29

de nickel est plus élevé. A 60 % de nickel, il est rigoureusement constant, même lorsque l'induction initiale est parallèle à la contrainte. On observe le même phénomène dans le cas de l'induction perpendiculaire (Fig.IV.30 b).

Pour le coefficient transversal, les différences entre les effets produits par les inductions perpendiculaire et parallèle sont peu marquées (Fig.IV. 31 a et b). Ceci provient du fait que comme pour le nickel pur les courbes de contraintes transversales pour ces deux types d'induction échangent leurs positions respectives lorsque l'aimantation résultante du dépôt passe d'une direction normale à son plan à une direction située dans ce plan.

L'épaisseur de 1200 Å se situant dans la zone où s'effectue la transition entre ces positions extrêmes, il est normal que les deux types d'induction appliquée dans le plan ne fasse pas apparaître de grosses différences dans les valeurs de β.

C'est pour cette raison que sur la figure (IV.33), qui donne les variations de β, mesuré à l'origine de l'élongation, en fonction du pourcentage de nickel, les deux branches correspondant aux inductions perpendiculaire ou parallèle à la contrainte, sont pratiquement confondues alors que pour l'effet longitudinal (Fig. IV.32) elles sont nettement séparées et se rejoignent entre 60 et 65 % at nickel. Ceci donne la limite au dessous de laquelle les effets d'origine ferromagnétique disparaissent.

Remarques

Un certain nombre de travaux sur la magnétostriction de l'alliage cuivre-nickel [76][77][78][79] font apparaître que les coefficients de magnétostriction λ_{100} et λ_{111} diminuent en valeur absolue proportionnellement à la concentration en atomes de cuivre lorsqu'on part du nickel pur.

A la température ambiante, ils s'annulent tous les deux lorsqu'on a ajouté 35 % de cuivre, le coefficient de magnétostriction à saturation λ_S d'un échantillon polycristallin valant

$$\lambda_S = \frac{1}{5} (2 \lambda_{100} + 3 \lambda_{111})$$

il est naturel qu'on n'observe plus de modification de l'aimantation sous l'effet des contraintes au delà de ce pourcentage de cuivre.

Notons que cette valeur est peu différente de celle que nous avions pu estimer à partir de la courbe expérimentale [75] donnant la température de Curie de l'alliage en fonction du pourcentage. Elle est cependant plus proche de nos résultats expérimentaux qui situent cette limite entre 35 et 40 % at Cu. Cette limite apparaît également avec précision à 38 % at Cu dans la mesure des variations irréversibles de résistance se produisant au cours du premier cycle de contrainte lorsque l'induction initiale est parallèle à la contrainte (Fig.IV.34 a et b).

Ces résultats ont été obtenus pour une élongation relative constante de $4,6.10^{-4}$.

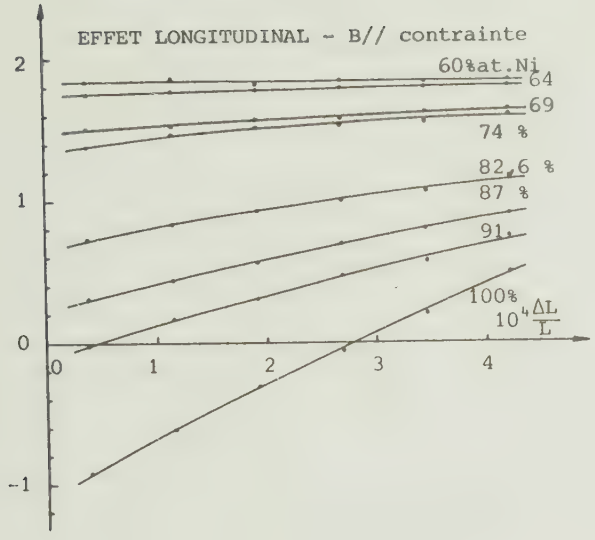


FIGURE IV.30 a

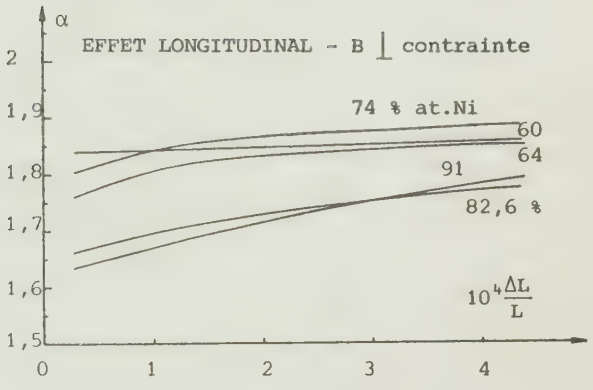


FIGURE IV.30 b

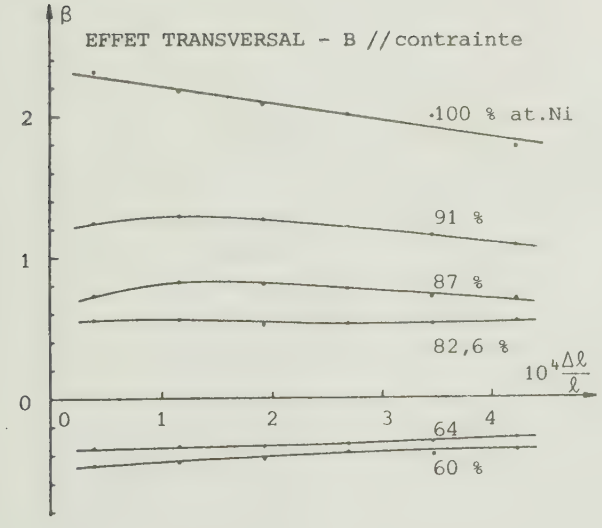


FIGURE IV.31 a

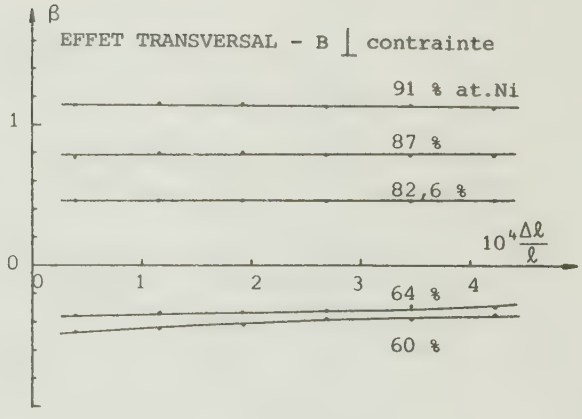


FIGURE IV.31 b

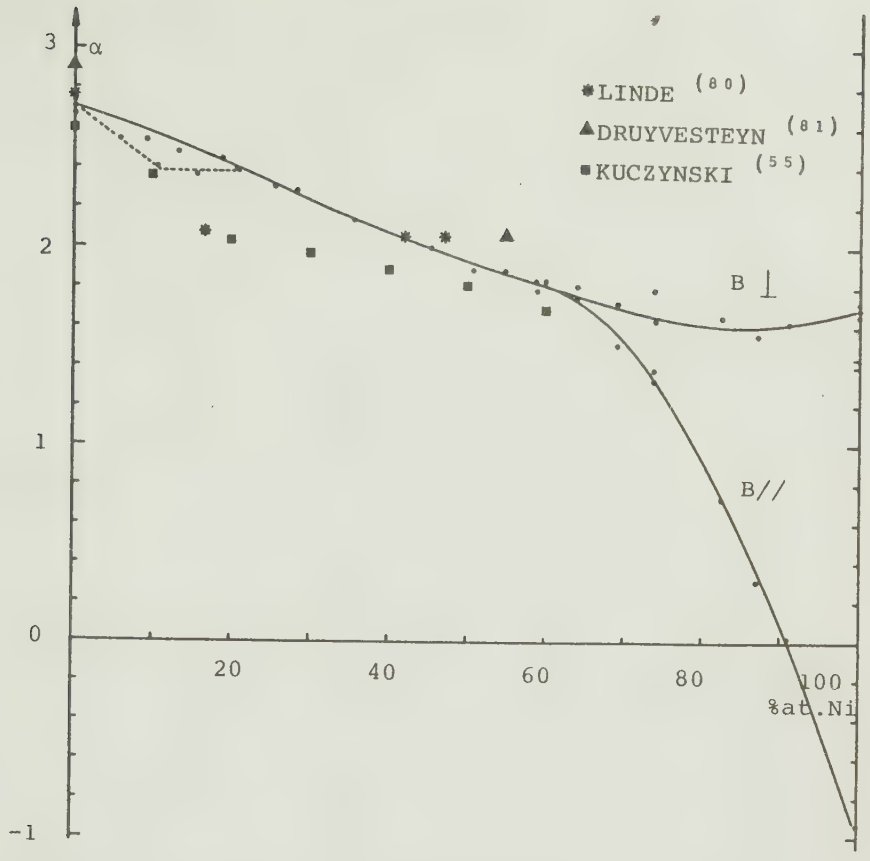


FIGURE IV.32

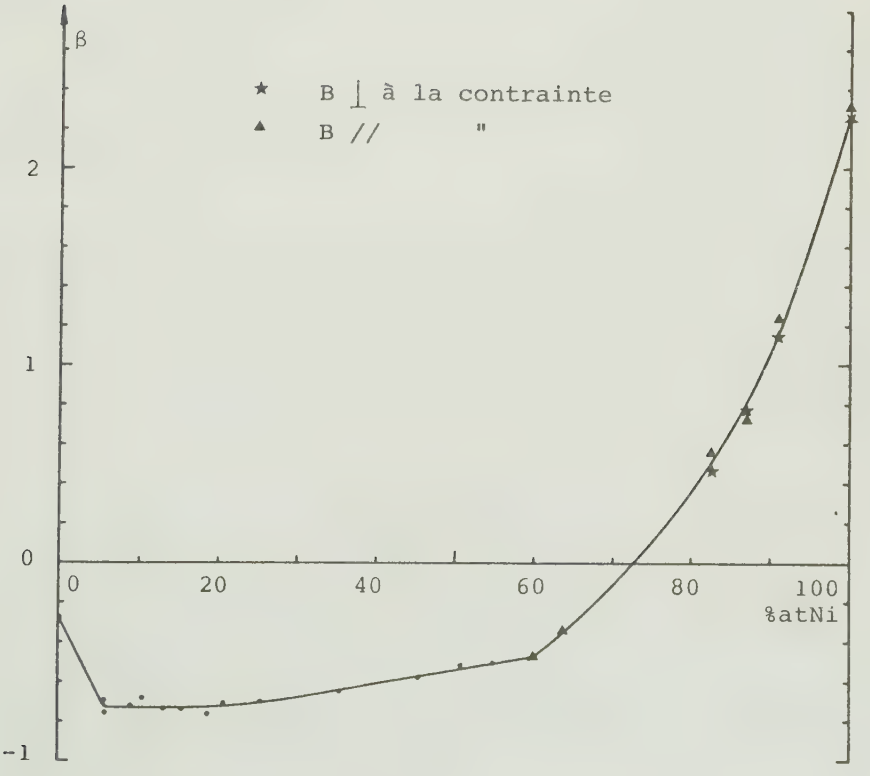


FIGURE IV.33

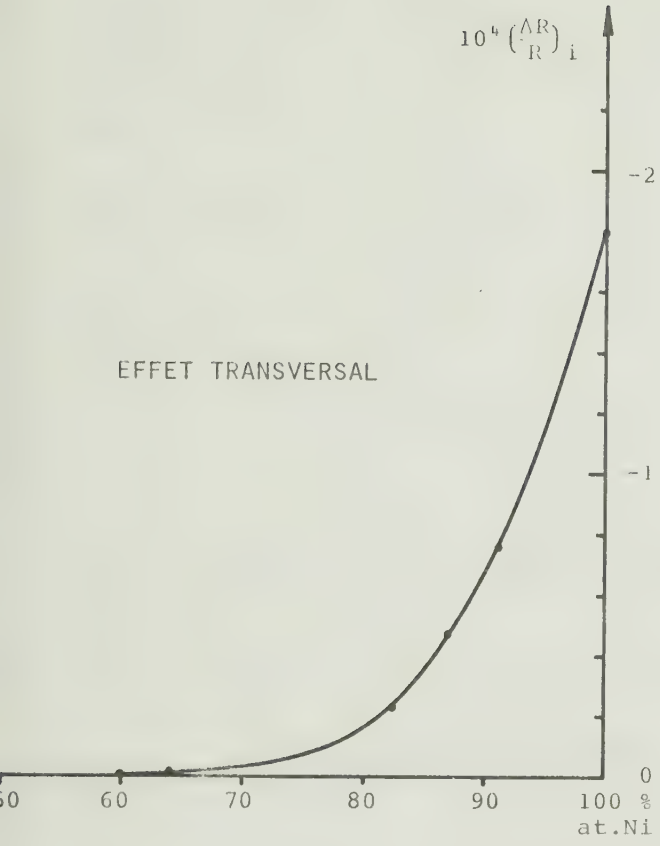


FIGURE IV.34 a

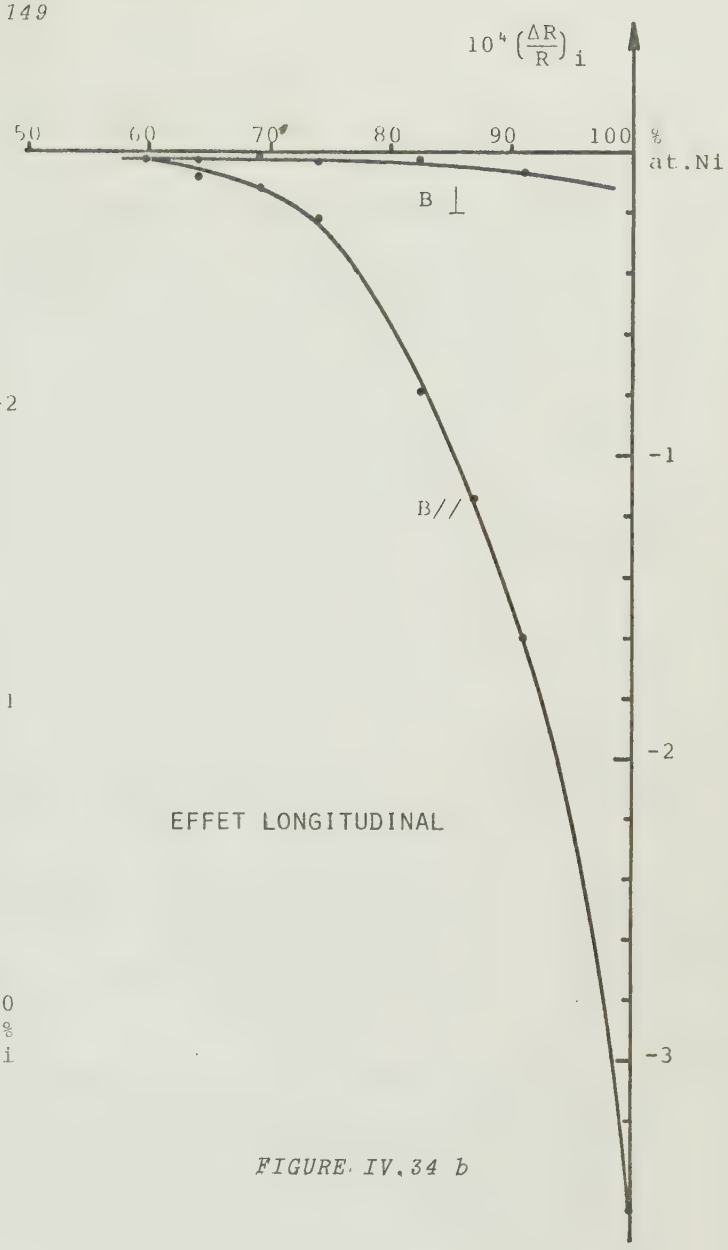


FIGURE IV.34 b

4.312 : Extensométrie de l'alliage Cu-Ni entre 0 et 60 % at Ni

Les variations de α et β en fonction de la proportion de nickel sont portées sur les figures (IV.32) et (IV.33).

Pour l'effet longitudinal, le coefficient α est indépendant de la contrainte, c'est à dire que dans la gamme des allongements relatifs que nous avons appliqués, les variations de résistance sont rigoureusement proportionnelles aux élongations.

Par contre, pour tous les pourcentages, on obtient une légère décroissance du coefficient β lorsque la contrainte augmente.

On peut également noter sur la figure (IV.32) qu'on obtient entre 0 et 20 % at Ni, une certaine dispersion des résultats pouvant se traduire pour α par deux branches qui convergent à 0 et 20 %. Cette dispersion est d'autant plus anormale que les résultats pour le cuivre pur sont reproductibles avec une bonne précision et qu'au delà de 20 % de nickel, on obtient à nouveau une bonne régularité.

La pente de la branche la plus basse coïncide avec les résultats obtenus par LINDE [80] et KUCZYNSKI [55].

Compte tenu de la bibliographie que nous avons présentée au chapitre III, cette anomalie pourrait peut être provenir d'un défaut de solubilité. Pour le vérifier avec les moyens dont nous disposons, il faudrait pouvoir réaliser une étude plus fine de la courbe de résistivité en fonction des pourcentages dans cette gamme de concentrations.

Notons enfin que la courbe du coefficient de température des dépôts d'alliage présente également une inflexion très marquée entre 0 et 25 % at Ni.

Nous avons vu qu'en tenant compte des variations du libre parcours moyen et du nombre effectif d'électrons, il était possible de faire une estimation des coefficients α et β

$$\alpha = 2 + 2\,\gamma(1 - 2\,\eta)$$

$$\beta = (1 - 2\,\eta)(2\,\gamma + 1) - 1$$

En prenant pour le cuivre pur $\gamma = 1{,}96$ et $2\,\eta = \eta + \eta_B = 0{,}35 + 0{,}29 = 0{,}64$, on aboutit à $\alpha = 3{,}4$, alors que nous n'avons trouvé que 2,7 par nos mesures d'extensométrie.

Cette valeur mesurée semble correcte puisque KUCZYNSKI [55] et LINDE [80] ont trouvé respectivement pour ce métal pur 2,6 et 2,76.

Pour β l'expression précédente conduit à $\beta = 0{,}77$ alors que la valeur mesurée est de - 0,3.

Ces écarts proviennent certainement du fait que dans l'estimation que nous avons faite de l'incidence des déformations sur le temps de relaxation et le nombre effectif d'électrons, nous considérons toujours les variations de volume de l'échantillon, ce qui revient à supposer que les variations de résistivité qui se produisent sont indépendantes des directions relatives du courant de mesure et de la déformation, ce qui n'est certainement pas le cas.

CONCLUSION

Les méthodes que nous avons décrites pour la préparation de l'alliage cuivre-nickel en couches minces se sont révélées convenables tant pour le respect du pourcentage des dépôts que pour leur conductibilité, coefficient de température et coefficient de jauge. Pour l'épaisseur de 1200 Å que nous avons choisie, ces propriétés sont très voisines de celles du métal massif.

L'étude de la formation de l'alliage en couche mince a permis au cours d'une montée en température proportionnelle au temps de faire apparaître avec précision différentes températures de transition bien définies.

Cette méthode de mesure de l'évolution de la résistivité ne peut évidemment pas apporter de renseignements très poussés sur les mécanismes particuliers de diffusion se produisant à l'intérieur de ces différentes périodes. Elle permet cependant de les délimiter avec précision en ayant en outre l'avantage de présenter une mise en oeuvre aisée, d'être réalisable à des températures beaucoup plus basses qu'à l'état massif et dans des temps très courts du fait des très faibles distances de diffusion nécessaires pour assurer la formation de l'alliage.

Des mesures de ce type, grâce aux renseignements qu'elles fournissent, pourraient servir de point de départ à l'étude d'un alliage, par les méthodes habituelles de la cristallographie.

L'extensométrie des couches de nickel pur a fait apparaître un comportement différent de celui qu'on observe habituellement pour les métaux usuels. Il est dû aux propriétés de ce ferromagnétique, particulièrement à sa magnétostriction élevée et négative. Des résultats analogues avaient déjà été observés par plusieurs auteurs depuis longtemps sur des fils, les différentes courbes de contrainte obtenues étant liées aux diamètres de ces fils, leur traitement thermique et leur pureté.

Nous avons montré que la modification de l'état magnétique des dépôts par des inductions en liaison avec les directions relatives de ces inductions et des contraintes appliquées avait une incidence très prononcée sur les coefficients de jauge de ces couches et que les variations particulières de leurs coefficients d'élastorésistance en fonction de l'épaisseur pouvait s'expliquer si on admettait que lorsque celle-ci diminue, la direction résultante de l'aimantation de ces couches passait d'une direction presque normale à leur plan à une direction voisine de ce plan.

Cette étude montre que la manière dont se comporte la résistance électrique d'une couche mince lorsqu'elle est soumise à une tension, ajoute des connaissances nouvelles à sa structure magnétique : domaines et parois en fonction de l'épaisseur.

Enfin, les mesures ont également fait apparaitre dans certaines conditions, l'existence de variations irréversibles de la résistance des couches proportionnelles aux déformations.

Cette propriété particulière des dépôts ferromagnétiques pourrait donc se matérialiser dans l'élaboration de jauges de contrainte à mémoire, c'est à dire non connectées à des appareils de mesure pendant la déformation.

Aux forts pourcentages de nickel, l'extensométrie de l'alliage qui est également ferromagnétique, présente les mêmes particularités que ce métal.

Aux pourcentages inférieurs à 62 % de nickel, les couches ont un coefficient de jauge constant avec l'élongation. Pour les concentrations correspondant aux faibles coefficients de température, ce coefficient est voisin de celui des jauges conventionnelles de constantan.

BIBLIOGRAPHIE

(1) J.M.SARRAU : Le Vide, nov.déc. 1967, n° 132, p.336-341

(2) S.TOLANSKI : Multiple-beam interferometry, Oxford Univ.Press, 1959

(3) H.K.PULKER : Thin Solid Films, 1967-1968, 1, p.400

(4) W.H.LAWSON : J.Sci.Instrum., 1967, 44, p.917

(5) M. PINTA : Spectrométrie d'absorption atomique, Masson 1971

(6) D.R.CROW et J.V.WESTWOOD : Polarography, Methuen' mono, 1968

(7) P.SOUCHET : La polarographie, Nucléus, p.37-44

(8) J.C.LECORDIER : J. Phys.appl., mars 1968, T.3, n°1, p.1-4

(9) J.J.BYRNE, J.K.A.CLARKE : J.of Catalysis, oct.1967, vol.9, p.166-171

(10) F.W.JONES : Proc.Roy.Soc.London, 1938, A 166, 16

(11) J.S.CAMPBELL, P.H.EMETT : J.of Catalysis, 1967, 7, p.252-262

(12) W.M.H.SACHTLER, G.J.H.DORGELO : J.of Catalysis, 1965, 4, p.654-664

(13) W.M.H.SACHTLER, G.J.H.DORGELO, R.JONGEPIER : J.of Catalysis, 1965, 4, p.100-2

(14) W.M.H.SACHTLER, R.JONGEPIER : J.of Catalysis, 1965, 4, p.665

(15) A.H.COTTRELL : Métallurgie Structurale Théorique, Dunod, 1955

(16) R.A.RAPP, F.MAAK : Acta metallurgica, 1962, vol.10, p.63-9

(17) A.A.VECHER, Ya.I.GERASIMOV : Russian J.of Phys.Chem., mars 1963, vol.37, n°3 p.254-258

(18) W.KOSTER, W.SCHULE : Z.Metallkde, Dtsch, 1957, 48, n°11, p.592

(19) B.MOZER, D.T.KEATING, S.C.MOSS : Phys.Rev., 1968, 175, n°3, p.868-76

(20) F.M.RYAN, E.W.PUGH, R.SMOLUCHOWSKY : Phys.Rev., déc.1959, vol.116, n°5

(21) L.NEEL : C.R.Acad.Sci., 1949, 228, p.664

(22) B.N. DEV : Scripta Metallurgica, 1968, 2, p.500-506

(23) B.N. DEV : Scripta Metallurgica, 1969, 3, p.277-280

(24) B.N. DEV : J.of Appl.Phys., nov.1964, p.3621

(25) C.J.SMITHELLS : Metals Reference Book, 1955

(26) B.Ya. PINES, I.V.SMUSHKOV : Sov.Phys.Sol.State, 1959, 1, p.858-863

(27) G.D.TRONSDAL, H.SORUM : Phys.Stat.Solidi, 1964, 4, p.493-498

(28) B.FISHER, P.S.RUDMAN : J.appl.Phys., 1961, 32, p.1604

(29) R.B.BELSER : J.appl.Phys., 1960, 31, n°3, p.562-570

(30) V.V.SHAH, V.G.NAIK : Indian J.pure appl.Phys., 1965, vol.3, p.20-26

(31) V.VAND : Proc.Phys.Soc., 1943, 35, n°307, p.222-246

(32) D.SCHUMACHER, W.SCHULE, A.SEEGER : Z.Naturf.1962, 179, p.228-235

(33) D.LAZARUS : Solid State Physics, vol.10, p.126

(34) R.KUNTZE, A.CHAMBERS, M.PRUTTON : Thin Solid Films, 1969, 4, p.47-60

(35) R.W.BAUER, A.M.SCHWARTZMANN, C.D'ANTONIO : Thin Solid Films, 1968, 2, p.529

(36) J.C.LECORDIER, A.COLOMBANI : C.R.Acad.Sci., 1968, t.266 B, p.1426-1429

(37) SVENSSON : Ann.Phys., 1936, 25, n°5, p.263

(38) NORDHEIM : Ann.der Physik, 1931, 9, p.641

(39) N.F.MOTT, E.J.JONES : The theory of the properties of metals and alloys, Oxford Univ.Press, 1955

(40) A.D. LE CLAIRE : Phil.Mag., 1951, 42, p.468

(41) A.H. WILSON : The theory of metals, Cambridge, 1936

(42) H.MASUMOTO, SHIROKAVA : Sci.Repts Tohokin Imp.Univ.First Ser. 1935, 25, 144

(43) K.P.BELOV, I.K.PANINA : Zhur.Eksptl.i Teoret.Fiz, 1951, 21, 809

(44) J.SMIT : Physica, 1951, 17, p.612

(45) S.A.FRIEDBERG : Bull.Am.Phys.Soc., 1956, 1, 117

(46) R.W.SCHMITT : Phys.Rev., 1956, 103, 83

(47) N.H.MOTT : Proc.Roy.Soc. 1936, A 153, p.699

(48) B.CABRERA, J.TORROJA : Ann.Soc.Esp.Fis.Quim.II, 1913, 443, 525

(49) W.GERLACH, K.SCHNEIDERHAN : Ann.Phys.Lpz, 1930, 6, p.772

(50) G.BORELIUS : Ann.Phys.Lpz, 1931, 8, p.262

(51) E.ENGLERT : An.Phys.Lpz, 1932, 14, p.589

(52) H.H.POTTER : Proc.Roy.Soc., 1931, A, 132, p.560
Phil.Mag., 1932, 13, p.233

(53) G.SCHARFF : Z.Phys., 1935, 97, p.73

(54) R.BOZORTH : Ferromagnetism, Bell Laboratories series

(55) G.C.KUCZYNSKI : Phys.Rev., 1954, 94, p.61

(56) J.SMIT : Physica, 1952, 18, n°8,9, p.587-596

(57) J.S.DUGDALE, D.GUGAN : Proc.Roy.Soc., ser.A 241, 1957, p.397

(58) J.S.DUGDALE, D.GUGAN : Proc.Roy.Soc., ser.A 270, 1962, p.186

(59) R.L.PARKER, A.KRINSKY : J.appl.Phys., 1963, vol.34, n°9, p.2700-8

(60) A.COLOMBANI, B.LANIEPCE, G.GOUREAUX : C.R.Acad.Sci., 1962, t.254, p.480

(61) B.LANIEPCE : Thèse de 3ème cycle, Caen, 1963

(62) R.L.GRUNES, C.D'ANTONIO, F.K.KIES : J.appl.Phys. 1965, 36, p.2735

(63) I.P.ANTIPIN, V.I.EFIMOV, M.K.SAVTCHENKO, I.S.EDELMAN : Izvest Akad.Nauk.SSSR ser. Fiz, 1965, 29, n°4, p.620

(64) V.G.KAZAROV : Izvest.Akad.Nauk, SSSR, Ser.Fiz, 1965, n°4, p.663

(65) J.C.LECORDIER, A. COLOMBANI : C.R.Acad.Sci., 1971, 273 B, p.361-364

(66) J.C.LECORDIER, A. COLOMBANI : C.R.Acad.Sci., 1971, 273 B, p.501-504

(67) E.C.CRITTENDEN Jr, R.W.HOFFMAN : Phys.Rev., 1950, 78, p.349

(68) E.KLOKHOLM, J.F.FREEDMAN : J.appl.Phys., 1967, 38, 1354

(69) E.KLOKHOLM : J. of Vacu.Sci.Tech., 1973, 10, 1

(70) R.W.SPRINGER, R.W.HOFFMAN : J. of Vac.Sci.Tech., 1973, 10,238-40

(71) J. LE BAS : Thèse de Doctorat ès Sciences, Rouen, 1971

(72) J. LE BAS : Propriétés magnétiques des couches minces ferromagnétiques, Publ. de l'Université de Rouen, 1967

(73) A. BRAV, A. SUARDO : Inst.Dinamometrica Italiano, Strain Gage Readings, 1960, 3, 4

(74) R. UEDA, Y. YAMAMOTO : J. vacuum Soc.Jap., 1964, 7, n°7, p.253

(75) S.A.AHERN, M.J.C.MARTIN, W.SUCKSMITH : Proc.Roy.Soc., 1958, vol.248 A, p.145

(76) M.YAMAMOTO, T.NAKAMICHI : J.of Jap.Inst.Metals, 1958, vol.22, p.371-75

(77) M.YAMAMOTO, T.NAKAMICHI : J.Phys.Soc.Jap., 1958, p.228-229

(78) J.J.WENT : Physica, 1951, 17, p.99

(79) K.NUMAKURA, A. TSUGAWA : J.Phys.Soc.Jap., 1971, vol.30, n°1, p.129

(80) J.O.LINDE, A.von HEIJNE : Arkiv.for Phys., 1949, band 2, n°10, p.81

(81) M.J.DRUYVESTEYN : Physica, 1951, XVII, n°8, p.748

Bibliographie concernant l'extensométrie en couches minces

F.A.DOLJACK, R.W.HOFFMAN : Thin Solid Films, 1972, 12, p.71-4

M.J. KNIGHT : Thin Films, U.S.A., 1970, 1, n°4, p.237

G.GOUREAUX, B.LANIEPCE, R.CADORET : C.R.Acad.Sci., 1962, 254, p.3195

A. COLOMBANI, B.LANIEPCE, P.HUET : C.R.Acad.Sci., 1960, 250, p.3946

J.O.LINDE, C.H.STADE : Arkiv.Phys., 1950, band 2, n°12, p.99

Z.H.MEIKSIN : Thin Films, 1968, vol.1, 205-210
J.appl.Phys., 1968, vol.39, n°8, p.2996
Thin Films, 1970, 1, n°4, p.241
Thin Films, 1968, vol.1, p.211-221

Z.H.MEIKSIN, R.A.HUDZINSKI : J.appl.Phys. 1967, 38, n°11, p.4490

A.M.SCHWARTZMAN, C.D'ANTONIO : Thin Solid Films, 1968, 2, p.247-252

B.S.VERMA : Thin Solid Films, 1971, 7, p.259-264

B.S.VERMA, S.K.SHARMA : Thin Solid Films, 1970, 5, R44-R46

B.S.VERMA, S.K.SHARMA : Thin Solid Films, 1970, 5, R47-R49

B.S.VERMA, G.L.MALHOTRA, S.K.SHARMA : Thin Solid Films 1970, 6, R9-R11

B.S.VERMA, S.K.SHARMA : Thin Solid Films, 1970, 5, R33

G.R.WITT, T.J.COUTTS : Thin Solid Films, 1971, 7, R-1

J.J.BELHACHE : Thèse de 3ème cycle, Rouen, 1969